

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANA HELFENBERGER COLETO ASSIS

AVALIAÇÃO DAS MUDANÇAS OCORRIDAS EM FIBRAS DE POLIÉSTER
SUBMETIDAS A TRATAMENTO ALCALINO E ENZIMÁTICO.

CURITIBA

2012

ADRIANA HELFENBERGER COLETO ASSIS

AVALIAÇÃO DAS MUDANÇAS OCORRIDAS EM FIBRAS DE POLIÉSTER
SUBMETIDAS A TRATAMENTO ALCALINO E ENZIMÁTICO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais: PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Marilda Munaro

Co-orientador: Prof. Dr. Wilerson Sturm

CURITIBA

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 13 dias do mês de agosto de 2012, na Sala do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima vigésima nona defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Marilda Munaro (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Juliana Regina Kloss Weber (UEPG). Às 15:40 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **ADRIANA HELFENBERGER COLETO DE ASSIS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **"AVALIAÇÃO DAS MUDANÇAS OCORRIDAS EM FIBRAS DE POLIÉSTER SUBMETIDAS A TRATAMENTO ALCALINO E ENZIMÁTICO"**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2006).

Curitiba, 13 de agosto de 2012.


Prof. Dr. Marilda Munaro
Orientador


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Examinador


Prof. Dr. Juliana Regina Kloss Weber
Examinador

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido marido Cláudio por todo apoio e incentivo. Agradeço também por compartilhar comigo todos os momentos deste mestrado e principalmente, pela paciência nesta etapa tão importante de minha vida.

Aos meus amados pais Edison e Sueli pelo amor, educação e formação. A minha querida irmã Fabiana pelo grande apoio.

A prof^a. Dr^a. Marilda Munaro, orientadora da presente dissertação de mestrado, pelo exemplo dado como pesquisadora, profissional, professora e colega, que em vários momentos chaves desta etapa, orientou-me, mostrando o rumo apropriado a ser seguido.

Ao colega Alan Bardi pelo empenho e atenção evidenciados durante a elaboração dos procedimentos de tingimento.

À coordenação, à secretaria e aos professores do PIPE pelo suporte, dedicação, ensinamentos e auxílio em diversos momentos.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que esta dissertação se concretizasse.

“Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar. ”

Bertrand Russel

RESUMO

As fibras de poliéster possuem diversas aplicações na confecção de tecidos. O processo de tingimento consiste em etapa para a fixação de cor à fibra. Há três formas nas quais os materiais têxteis podem ser tingidos: em massa, na forma de fio e na forma de tecidos; sendo o tingimento dos fios o mais utilizado por possibilitar uma maior diversificação e solidez das cores. O consumo de água nesta etapa é bastante significativo e, a cor forte é a característica mais notória do efluente têxtil, consequência da grande quantidade de corantes não fixados durante o tingimento. Políticas ambientais incentivam o desenvolvimento de novas tecnologias que prezem pela sustentabilidade. As enzimas são produtos naturais encontrados no corpo humano e na natureza, que agem de forma bastante específica, e por esta razão desempenham papel fundamental na indústria têxtil, como na substituição de produtos químicos que tem impacto negativo sobre o meio ambiente. A utilização de enzimas proporciona variações superficiais nas fibras, em decorrência da formação de grupos carboxílicos, os quais facilitam o tingimento. O presente trabalho investiga a hidrólise de fibras de poliéster, para otimização do processo de tingimento por esgotamento. Foi realizada análise comparativa da hidrólise superficial por tratamento enzimático e alcalino, para análise da formação de grupos ácidos, melhoria na fixação de corantes e diminuição da carga orgânica do efluente gerado. Posteriormente foi avaliado o envelhecimento das fibras. As mudanças na estrutura e propriedades dos materiais foram analisadas através de ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), análise dinâmico-mecânica (DMTA), espectroscopia de reflectância e análise de absorbância em espectrofotômetro. O tratamento por hidrólise mostra-se uma alternativa viável possibilitando aprimoramento do processo de tingimento, através da diminuição da demanda química de oxigênio, variação dos sítios ácidos e variação no consumo de corantes. A solidez do tingimento é afetada com o envelhecimento e quando do tratamento enzimático há considerável comprometimento da resistência mecânica, inviabilizando a utilização.

Palavra-chave: Fibras de PET. Tratamento químico. Degradação. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The polyester fibers have many applications in the fabrics manufacturing. The dyeing process consists in the fiber color fixing step. There are three ways in which the textile materials can be dyed, by mass, in the form of wire and in the form of fabrics; but the dyeing of fibers is the most used for enabling a greater diversity of colors and strength. Water consumption in this step is very significant and strong color is the most striking feature of the textile effluent, a consequence of the large amount of non-fixed dyes for dyeing. Environmental policies encourage the development of new technologies that have attention for sustainability. Enzymes are natural products found in the human body and in the nature, they act quite specific, and therefore play a key role in the textile industry, as in the substitution of chemicals that have adverse impact on the environment. The use of enzymes provides variations in the surface fibers, due to the formation of carboxylic groups which facilitate dyeing. This study investigates the hydrolysis treatment of polymer fibers, for the optimization of dyeing process by exhaustion. In this study execution was carried out comparative analysis of surface hydrolysis by enzymatic treatment and alkaline, to analyze the formation of acid groups, improvement in the fixation of dyes and reduction of organic load of the effluent. Subsequently was evaluated the aging of the fibers. Changes in the structure and properties of materials were analyzed by mechanical testing, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), dynamic mechanical analysis (DMTA), reflectance spectroscopy and analysis of absorbance by spectrophotometer. The hydrolysis treatment is shown as an alternative, enabling enhancement of the dyeing process, by reducing the chemical oxygen demand, variation of acid sites and variation in consumption of dyes. The strength of the dye is affected with aging and enzyme treatment when there is considerable impairment of mechanical strength, making it impractical to use.

Keyword: PET. Fibers. Chemical treatment. Degradation. Effluent treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- Método de obtenção do PET. A) Reação de esterificação. B) Reação de transesterificação. C) Reação de policondensação a 280 °C com catalisador. D) Polimerização por eliminação do glicol.....	21
FIGURA 2- Reação de formação de oligômeros cíclicos. A) Ciclização de cadeia curta. B) Ataque dos grupos terminais. C) Reações de intertroca.....	22
FIGURA 3- Formação das unidades de dietileno glicol na síntese do PET.....	22
FIGURA 4- Imagem da fieira para poliéster.	25
FIGURA 5- Representação esquemática do processo de texturização de fios de poliéster	26
FIGURA 6- Estrutura do poli (tereftalato de etileno) cristalino.....	27
FIGURA 7- Imagem fio retorcido em dois cabos.....	28
FIGURA 8- Imagem de: A) Fio singelo. B) Fio retorcido a dois cabos. C) Fio retorcido a quatro cabos.....	28
FIGURA 9- Imagem de retorcedeira para fios de poliéster.....	29
FIGURA 10- Imagem das bobinas após tingimento por esgotamento. A) Corante aglomerado. B) Corante difundido.....	33
FIGURA 11- Representação da estrutura de corantes dispersos utilizados no tingimento de fios de poliéster. A) Baixa energia. B) Alta energia. C) Média energia.	34
FIGURA 12- Etapas do tingimento do poliéster.....	35
FIGURA 13- Representação esquemática do tingimento de fibras de PET.	36
FIGURA 14- Imagem do sistema de tingimento por esgotamento.	37
FIGURA 15- Representação da variação de temperatura durante o tempo de tingimento convencional das fibras de poliéster.	38
FIGURA 16- Esquema de estação de tratamento para efluente têxtil.....	40
FIGURA 17- Reação de hidrólise do PET.	42
FIGURA 18- Formação de ácido tereftálico após hidrólise do PET.....	43
FIGURA 19- Reação de hidrólise alcalina de poliéster. A) Adição nucleofílica. B) Obtenção do intermediário tetraédrico. C) Formação do íon alcóxido. D) Obtenção dos produtos finais.	45
FIGURA 20- Estrutura básica dos aminoácidos.	46

FIGURA 21- Representação da estrutura lipase cândida rugosa.....	51
FIGURA 22- Representação esquemática da hidrólise enzimática.....	52
FIGURA 23- Reações foto-oxidativa do PET durante exposição à radiação UV.....	57
FIGURA 24- Imagem bobinadeira marca marte.	61
FIGURA 25- Imagens de: A) Meadas de poliéster. B) Tratamento enzimático.	62
FIGURA 26- Imagem de: A) Corantes para solução de tingimento. B) Utensílios do AHIBA. C) AHIBA.	63
FIGURA 27- Imagens obtidas da: A) Malhas de poliéster. B) Câmara de envelhecimento natural. C) Câmara de isolamento.....	64
FIGURA 28- Etapas da pesquisa e métodos de caracterização.	65
FIGURA 29 - Imagem da balança analítica utilizada na pesagem das amostras.....	66
FIGURA 30- Imagem do espectrofotômetro – Análise de DQO.	67
FIGURA 31- Imagem dos tubos de ensaio contendo as amostras usadas na determinação dos sítios ácidos por titulação.....	67
FIGURA 32- Imagem da titulação com biftalato de potássio para determinação dos sítios ácidos.....	68
FIGURA 33- Representação esquemática da reação ocorrida na determinação dos sítios ácidos.....	68
FIGURA 34- Imagem da máquina de tração universal.....	69
FIGURA 35- Imagem do espectrofotômetro.	70
FIGURA 36- Representação esquemática do diagrama CIELAB.....	70
FIGURA 37- Imagem do microscópio eletrônico de varredura.....	71
FIGURA 38- Curvas de variação do módulo de perdas (E'') com a temperatura.	76
FIGURA 39- Variação da resistência mecânica com os tratamentos alcalino e enzimático.	78
FIGURA 40- Variação da resistência mecânica das fibras tratadas e tingidas.....	79
FIGURA 41- Variação da resistência mecânica das fibras.A) Livre de tratamento. B) Tratamento alcalino. C) Tratamento enzimático.	81
FIGURA 42- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster livre. A) Deformação e sujidades. B) Sujidades.....	83
FIGURA 43- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster após tratamento alcalino onde pode ser observado: A) Fissuras longitudinais. B) Deformações pontuais. C) Deformação e sujidades. D) Deformação..	84

FIGURA 44- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster após tratamento enzimático onde pode ser observado: A) Deformações e sujidades; B) Fissuras; C) Deformação e sujidades; D) Deformações pontuais.....	85
FIGURA 45- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster - Tratamento alcalino, após envelhecimento natural. A) Deformações e sujidades. B) Deformações.....	86
FIGURA 46- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster - tratamento enzimático, após envelhecimento natural: A) Manchas e ranhuras. B) Deformações e sujidades.....	87
FIGURA 47- Representação esquemática da fotólise.....	87
FIGURA 48- Espectros de FTIR para fibras de poliéster.....	89
FIGURA 49- Espectros de FTIR acompanhando a evolução após tratamento.	91
FIGURA 50- Região do espectro FTIR e ajuste de curva por Lorentzianas, separando as áreas das diferentes carbonilas. curvas em verde representam as áreas separadas, em preto é o espectro obtido experimentalmente e em vermelho o ajuste resultante: A) Livre. B) Alcalino. C) Enzimática.....	92
FIGURA 51- Imagem das amostras tingidas: A) Sem tratamento. B) Após tratamento alcalino.	95
FIGURA 52- Avaliação da cor após tratamento. A) Parâmetro L*. B) Parâmetro a*. C) Parâmetro b*.....	96
FIGURA 53- Avaliação da cor após envelhecimento. A) Parâmetro L*. B) Parâmetro a*. C) Parâmetro b*.	98
FIGURA 54- Visualização fibras tratadas submetidas à iluminação natural e artificial.	99

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Cristalinidade e orientação estrutural das fibras de poliéster.....	27
TABELA 2- Parâmetros da qualidade da água para tingimento têxtil.....	41
TABELA 3- Classificação de enzimas conforme reação que catalisam.....	47
TABELA 4- Comprimento de onda correspondente a energia de ligação	55
TABELA 5- Características da enzima comercial.....	59
TABELA 6- Características da fibra	59
TABELA 7- Corantes utilizados no tingimento	60
TABELA 8- Reagentes utilizados no trabalho experimental.....	60
TABELA 9- Parâmetros de tingimento	63
TABELA 10- Resultados de perda de massa do tratamento alcalino.....	73
TABELA 11- Resultado de perda de massa do tratamento enzimático	74
TABELA 12- Análise de DQO das fibras tratadas	74
TABELA 13- Geração de carga orgânica referente ao tratamento alcalino, concentração ótima variando o tempo de tratamento	75
TABELA 14- Resultados da variação da temperatura vítrea.....	76
TABELA 15- Resultados da determinação dos sítios ácidos	77
TABELA 16- Variação da resistência mecânica nas fibras tratadas.....	79
TABELA 17- Variação da resistência a tração das fibras tratadas e tingidas.....	80
TABELA 18- Variação da resistência mecânica das fibras tratadas e envelhecidas	82
TABELA 19- Atribuições de bandas de absorção no infravermelho para o PET	89
TABELA 20- Razão entre o banda 1686 cm^{-1} pela banda 2974 cm^{-1}	93
TABELA 21- Razão entre os indicadores de degradação	94
TABELA 22- Variação total da cor após tratamento alcalino e enzimático	97
TABELA 23- Variação total da cor após envelhecimento	99
TABELA 24 - Correção de cor	100
TABELA 25- Análise calorimétrica após correção.....	100

LISTA DE SIGLAS

ABS - Absorbância

AT - Ácido terftálico

BHET - Tereftalato de bis hidroxietila

4-CBA - 4-carboxibenzaldeído

CIE - Commission Internationale de l'Eclairage

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEG - Dietileno Glicol

DQO - Demanda química de oxigênio

DMT - Dimetil Tereftalato

DMTA - Análise Termodinâmico Mecânica

EG - Etileno glicol

EC - Enzyme Commission Numbers

ETE - Estação de Tratamento de Efluentes

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

ISO - International Organization Standardization

IUBMB - União Internacional de Bioquímica Molecular

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PET - Poli(tereftalato de Etileno)

RPM - Rotações por minuto

SSP- Polimerização no estado sólido

TA - Tereftalato

TPA - Ácido tereftálico

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL.....	18
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).....	19
3.1.1. Processamento das fibras de poliéster.....	24
3.1.2. Propriedades gerais das fibras de poliéster	30
3.2. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO	30
3.2.1. Materiais colorantes.....	30
3.2.1.1. Estrutura molecular dos corantes	32
3.2.2. Tingimento têxtil.....	34
3.2.2.1. Mecanismo de tingimento da fibra de poliéster.....	35
3.3. TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL.....	38
3.3.1. Parâmetro de descarte do efluente têxtil.....	39
3.3.2. Tratamento de efluente têxtil	41
3.4. MODIFICAÇÕES DE FIBRAS DE POLIÉSTER.....	42
3.4.1. Hidrólise alcalina	44
3.4.2. Hidrólise enzimática.....	45
3.4.2.1. Enzimas.....	45
3.4.2.2. Características enzimáticas.....	46
3.4.2.2.1. Influência do meio sobre atividade enzimática.....	49
3.4.2.2.2. Hidrolases.....	50

3.5. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	52
3.5.1. Processos de degradação.....	52
3.5.1.1. Degradação química	53
3.5.1.2. Termo e fotodegradação.....	54
3.6. ENVELHECIMENTO NATURAL DE FIBRAS DE POLIÉSTER.....	55
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	59
4.1. MATERIAIS	59
4.1.1. Enzimas	59
4.1.2. Substrato têxtil.....	59
4.1.3. Corantes.....	60
4.1.4. Produtos auxiliares.....	60
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	61
4.2.1. Preparo das amostras	61
4.2.2. Tratamento alcalino e enzimático.....	61
4.2.3. Tingimento das amostras tratadas	62
4.3. ENVELHECIMENTO NATURAL	64
4.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	64
4.4.1. Determinação da perda de massa	65
4.4.2. Determinação da carga orgânica do efluente de tingimento.....	66
4.4.3. Determinação dos sítios ácidos.....	67
4.4.4. Tração a ruptura e alongação.....	68
4.4.5. Espectroscopia de reflectância.....	69
4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura	71
4.4.7. Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR	71
4.4.8. Análise termodinâmica mecânica - DMTA	72

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1. PERDA DE MASSA.....	73
5.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	74
5.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA MECÂNICA	75
5.4. DETERMINAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS POR TITULOMETRIA.....	77
5.5. ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	77
5.6. ENSAIOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	82
5.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	88
5.7.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier para fibras tratadas	90
5.8. ANÁLISE DE SOLIDEZ.....	95
5.9. CORREÇÃO APÓS TINGIMENTO DAS FIBRAS.....	100
6. CONCLUSÃO	102
7. TRABALHOS FUTUROS	103
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
9. ANEXO	113

1. INTRODUÇÃO

A fibra de PET é a mais versátil das fibras químicas, podendo ser utilizada pura ou em mistura com algodão, viscose, náilon, linho ou lã, em proporções variadas. Os tecidos resultantes prestam-se à fabricação de inúmeros artigos: camisas, camisetas, pijamas, calças, ternos, lençóis, cortinas, artigos automobilísticos, entre outros.

A indústria têxtil constitui fator de grande importância na economia brasileira, por ser um forte gerador de empregos, com grande volume de produção e exportação. Os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil [1].

No que diz respeito à produção e ao número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo, e caracteriza-se por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva [2].

A cor forte é a característica mais notória do efluente têxtil. E, esta é a consequência da grande quantidade de corantes não-fixados durante o tingimento. São corantes, pouco solúveis em água e que possuem baixa degradabilidade [3], constituindo passivo ambiental, se não adequadamente tratado.

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis passam por tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais (coagulação química e lodos ativados), os quais apresentam bons resultados na redução de poluentes, mas têm como inconveniente a alta produção de lodo e necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo de tratamento e aterros sanitários industriais para disposição final do lodo resultante.

O efluente oriundo do tingimento têxtil caracteriza-se por grande variação de cargas, em razão da própria variação do processo industrial, tornando-o muito complexo e com diferentes características de biodegradação.

As fibras sintéticas possuem características estruturais que dificultam a acessibilidade do corante. Para suprir esta dificuldade, o tingimento requer altas temperaturas de operação, bem como grandes concentrações de corante a fim de estabelecer tingimento eficiente [4]. Estima-se que 10 a 15% do total de corante dosado não é devidamente fixado e permanece como contaminante no efluente final

[5]. Devido ao aumento na produtividade e, conseqüente, aumento na geração de efluente é necessário investigar novas possibilidades que aumentem a eficiência do tingimento sem comprometer as fibras.

Neste trabalho será apresentada uma análise comparativa, entre os o tratamento alcalino e enzimático, com base nas propriedades químicas, físicas e mecânicas das fibras de poliéster tratadas. Foi realizada uma avaliação sobre o aumento da hidrofiliidade, perda de massa e perda de resistência mecânica. Outras alterações, como afinidade tintorial, temperatura de transição vítrea e propriedades de flexão, também foram discutidas.

O trabalho está dividido em capítulos, inicialmente, uma revisão bibliográfica abordando aspectos do polímero utilizado como matéria-prima, processamento das fibras e tingimento, efluente industrial, modificações estruturais, degradação e envelhecimento natural de fibras de poliéster. Em seguida, descrição dos materiais e metodologia empregada, os resultados obtidos através dos diferentes tratamentos superficiais, análises e discussão das variações estruturais resultantes das condições de hidrólise, as alterações observadas com o envelhecimento e por fim tem-se a conclusão do trabalho interligando processamento, propriedades e variações estruturais.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Analisar a redução do impacto ambiental causado pelo processo de tingimento de fibras de poliéster após tratamento alcalino e enzimático, e caracterizar alterações causadas nas fibras.

2.2.OBJETIVO ESPECÍFICO

- Determinar a eficiência na geração de sítios ácidos após tratamento de hidrólise por agente alcalino e enzimático.
- Caracterizar a estabilidade da fibra sujeita a diferentes concentrações de hidróxido de sódio.
- Analisar as condições específicas, como concentração e tempo ótimo, para a utilização de hidróxido de sódio no processo de tingimento de fios de poliéster com corantes dispersos.
- Estudar os efeitos do tratamento com relação à fixação do corante e carga orgânica resultante no despejo industrial.
- Estudar variações estruturais nas fibras após os diferentes tratamentos.
- Estudar os efeitos do envelhecimento natural sobre as fibras após tratamento.
- Avaliação da possibilidade de otimização do processo de tingimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

O Poli (tereftalato de etileno) - PET alcançou, no final da década de 90, uma produção de aproximadamente $2,4 \times 10^{10}$ kg, tornando-se o polímero mais produzido mundialmente. O aumento da produtividade deste polímero está associado à versatilidade das suas aplicações. A produção mundial do PET está subdividida em 67% na obtenção de fibras têxteis, 24% na obtenção de embalagens processadas por injeção-sopro, 5% em filmes biorientados e 4% em polímeros de engenharia. O sucesso deste material deve-se, ainda, à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o baixo custo de produção e venda [6].

Das fibras sintéticas produzidas em 2010 no Brasil, aproximadamente, 76% foram de poliéster, 16% náilon, 5% acrílico e 3% elastômeros [1]. A vulnerabilidade da produção de fibras têxteis naturais, às eventuais variações da produção agrícola, impulsionou um aumento de produtividade das fibras químicas.

O Poli(tereftalato de etileno) é um termoplástico, podendo, conforme norma ISO 2076, ser definido por nome genérico poliéster [4]. Em 1941, uma pequena empresa, de origem inglesa, desenvolveu sua produção em laboratório. Porém, foi após a Segunda Guerra Mundial, na Europa e nos EUA que os estudos foram intensificados, a fim de disponibilizar o poliéster ao mercado consumidor [7]. Durante a guerra as pesquisas foram mantidas em segredo, e somente em 1947 um pequeno extrato sobre o poliéster foi publicado [8].

O poliéster é uma fibra sintética polimérica linear, formada por um ácido e um álcool, que após reação produzem um éster. O ácido que compõe essa fibra é o ácido tereftálico (TPA) e o álcool é o dietileno glicol (EG).

A produção industrial é realizada em até três etapas, dependendo da aplicação pretendida ao polímero. As etapas consistem em uma pré-polymerização, policondensação e polimerização no estado sólido.

Na pré-polymerização é formado o monômero tereftalato de bis hidroxietila (BHET), por esterificação direta ou transesterificação.

A esterificação direta ocorre pela reação do ácido tereftálico com etileno glicol, sendo o TPA produzido a partir da oxidação do *p*-xileno com ácido acético. O rendimento desta reação depende da formação de impurezas, subprodutos oriundos da oxidação incompleta, como 4-carboxibenzaldeído (4-CBA). O grupamento aldeído presente no 4-carboxibenzaldeído age como terminador de cadeia na polimerização do PET, dificultando no grau de polimerização desejável ($n=100$) [9].

O processo de esterificação é o mais utilizado industrialmente e consiste em uma reação heterogênea que dispensa a presença de catalisadores (FIGURA 1-a). A razão molar do TPA: EG é de 1:1,5 – 3 e a faixa de temperatura reacional varia de 240 a 260 °C [10]. Durante a reação ocorre liberação de água como subproduto [11].

Na transesterificação ocorre a substituição do ácido tereftálico pelo éster tereftálico de dimetileno (DMT). Nesta o reator é carregado com DMT: EG na razão molar de 1:2,1 – 2,3, sendo necessária a presença de catalisadores. A temperatura de reação está entre 170 e 210 °C [10]. Durante esta reação, há liberação de metanol o qual é coletado em tanque receptor como subproduto [11].

O monitoramento do metanol permite estimar a extensão da reação (FIGURA 1-b). Com o término da liberação do metanol, considera-se que a reação foi completa e o BHET é obtido com grau de polimerização entre 25 e 30 [10].

Para que ocorra a polimerização, o BHET obtido na etapa de pré-polimerização é gradualmente aquecido até 280 °C (FIGURA 1-c) na presença de catalisador. Durante o aquecimento a pressão no reator é reduzida (menor que 130 Pa – vácuo) e o grau de polimerização eleva-se para 100. Nesta fase tem-se o aumento da massa molar do polímero por eliminação do glicol (FIGURA 1-d).

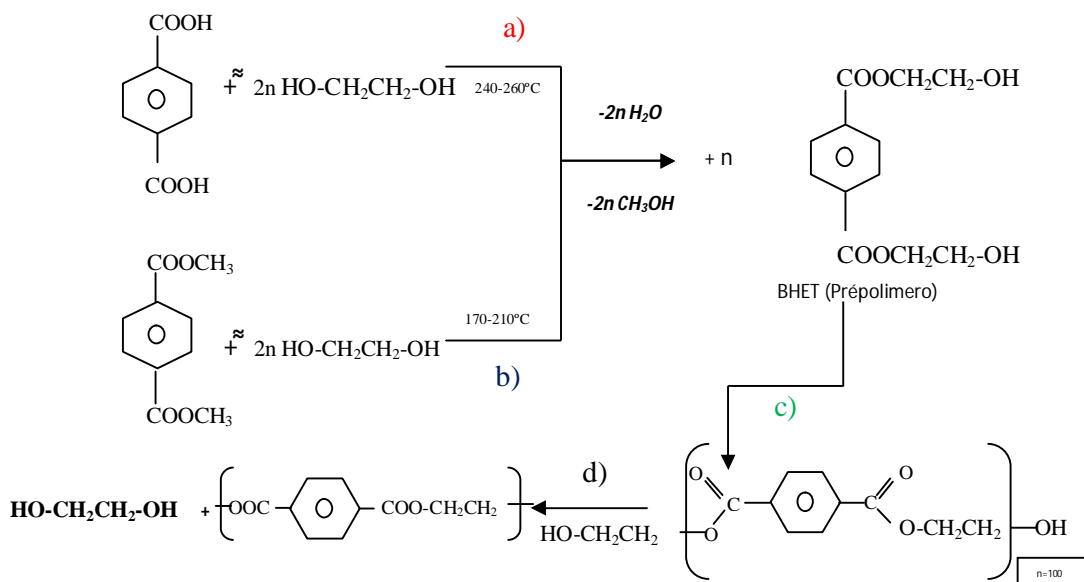


FIGURA 1- Método de obtenção do PET. A) Reação de esterificação. B) Reação de transesterificação. C) Reação de policondensação a 280°C com catalisador. D) Polimerização por eliminação do glicol.
FONTE: [10].

Durante a polimerização por condensação podem ocorrer reações laterais indesejáveis como reações hidrolíticas, reações de ciclização (formação de oligômeros), reações de formação de acetaldeído e de dietileno glicol [10].

A elevada temperatura de tratamento térmico, durante a síntese do PET, resulta na formação de grupos terminais carboxílicos e ésteres vinílicos. A combinação entre esses grupos pode gerar como subgrupo alcoóis vinílicos que podem existir na sua forma tautomérica, ou seja, como acetaldeído [10].

Nas reações de ciclização são formadas pequenas quantidades de oligômeros cíclicos, estes afetam as propriedades físicas dos poliésteres e que causam alguns problemas no processo de fiação e tingimento, como a geração de poeira e entupimento de tubulações. Goodman et al (1960) sugere três mecanismos para formação de oligômeros cíclicos: ciclização de cadeia curta de oligômeros lineares (FIGURA 2-a), ataque dos grupos terminais no grupo éster da própria cadeia (FIGURA 2-b) ou reações de intertroca dos grupos ésteres ou entre as cadeias poliméricas, (FIGURA 2-c), [12].

~~~~~ : REPRESENTA A CADEIA POLIMÉRICA

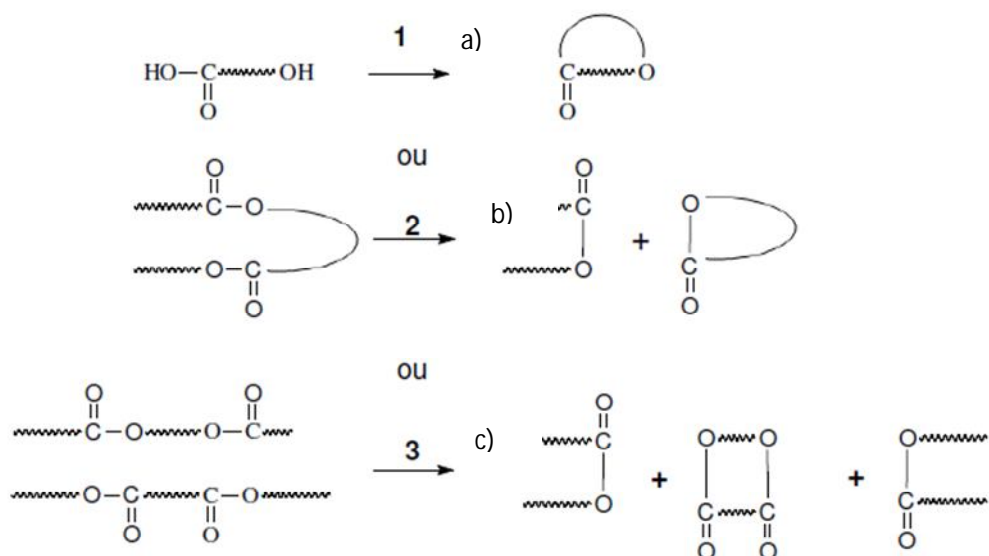


FIGURA 2- Reação de formação de oligômeros cíclicos. A) Ciclização de cadeia curta. B) Ataque dos grupos terminais. C) Reações de intertroca.

FONTE: [13].

A formação de DEG pode ser explicada pela reação de desidratação das cadeias contendo grupos terminais éster 2-hidroxietila, formando assim uma nova ligação éter FIGURA 3. Normalmente, o produto acabado contém unidades de dietileno glicol distribuídas de forma aleatória em sua cadeia polimérica [14].

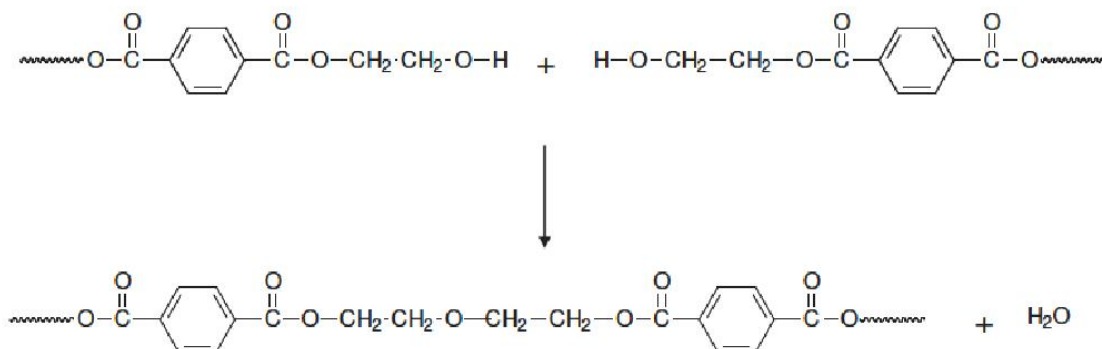


FIGURA 3- Formação das unidades de dietileno glicol na síntese do PET.

FONTE: [14]

As unidades de DEG são conhecidas por induzirem a degradação térmica e termo-oxidativa do PET.

Esses produtos gerados durante o processamento devem ser controlados, pois facilitam processos de degradação. Entretanto, devido à combinação de fatores como temperatura e tempo, a formação destes é favorecida, não podendo ser totalmente evitada. Para minimizar os efeitos ocasionados é necessário o uso de aditivos para que se torne mais resistente à degradação pela radiação ultravioleta. O uso de aditivos, principalmente os estabilizadores de ultravioleta (benzofenonas), reduz o nível de degradação, pois o comprimento de onda é absorvido com maior intensidade pelos estabilizadores, evitando a absorção pelo polímero.

O produto obtido após polimerização apresenta massa molar em torno de  $33.000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Este é resfriado, solidificado, granulado, armazenado e comercializado como matéria-prima para fibras têxteis, filmes flexíveis, ou resinas saturadas que utilizam como reforço a fibra de vidro [7].

A estrutura molecular do PET é regular e apresenta polaridade média o que favorece o empacotamento das cadeias, formando regiões cristalinas. Porém, os grupamentos aromáticos volumosos (responsáveis pela formação de segmentos rígidos) reduzem consideravelmente a velocidade de cristalização, diferentemente da fração alifática, que é responsável pela formação de segmentos flexíveis [15].

Dessa forma, o PET pode existir tanto como um material amorfo (transparente) quanto como um material semicristalino (opaco), dependendo das condições de processamento e da sua história térmica. Ambas as formas são desejáveis na indústria, dependendo da aplicação a que se destina. O PET semicristalino pode ser obtido submetendo o polímero, a partir do estado fundido, a um processo de resfriamento lento, para que as cadeias tenham tempo de se rearranjar de forma organizada.

Para obter o PET no estado amorfo, é necessário submeter o polímero, a partir do estado fundido, a um processo de resfriamento rápido (*quenching*), para que as cadeias não tenham tempo de se organizar [15]. Normalmente, deseja-se que as fibras tenham alto teor de cristalinidade, aumentando a resistência à deformação.

O processo de cristalização do PET pode ocorrer também durante o aquecimento do polímero, a partir do estado sólido, pois a temperaturas acima da

temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), as cadeias adquirem mobilidade e podem se rearranjar e formar regiões cristalinas.

Os polímeros amorfos são rígidos e vítreos, sendo que nessa condição, as cadeias estão dispostas aleatoriamente no espaço e entrelaçadas, sem que seja possível mudar sua conformação. Esse estado vítreo se mantém quando o polímero se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea. Acima da  $T_g$ , o polímero amorfo se torna maleável e pode ser facilmente moldado [16].

### 3.1.1. Processamento das Fibras de Poliéster

A fibra têxtil, não requer elevados esforços mecânicos e propriedades reológicas intermediárias, limitando-se as etapas de pré-polimerização e policondensação para obtenção do material polimérico. O material obtido após a reação de polimerização escorre sobre tambores, sendo solidificado por jatos de água fria na forma de fita e em seguida, cortado em forma de grânulos (pequenos cubos de 4 mm). Secos estes grânulos são conduzidos para os pontos de processamento.

O processo de obtenção de fibras de poliéster ocorre por extrusão via fusão [4]. Trata-se de um método de fiação, que consiste em duas operações distintas: extrusão e estiramento.

Na extrusão o polímero é aquecido até a temperatura de fusão, 260 °C, e o fundido transportado mediante bomba com velocidade constante e pressão elevada, através de pequenos orifícios da fieira. A fieira (spinneret) é um disco de aço de espessura de 6,35 mm e diâmetro de 51-76 mm. Os orifícios da fieira possuem diâmetro de 0,25 mm ou menores e não são necessariamente circulares (FIGURA 4).





FIGURA 4- Imagem da fieira para poliéster.  
FONTE: [17].

O corte transversal da fibra adquire a forma do orifício da fieira (FIGURA 5-a). O diâmetro da fibra não é determinado pelo tamanho do orifício da fieira e sim pela velocidade de bombeamento do polímero, e posteriormente, por estiramento. Quando da saída da fieira os filamentos são solidificados através do contato com corrente de ar frio.

As fibras de poliéster, quando rapidamente resfriadas, após extrusão são de natureza não cristalina FIGURA 5-b. Finalizada a extrusão, todas as fibras são puxadas e enroladas nos cilindros a uma velocidade de aproximadamente 1 m/min, formando o filamento. Após a extrusão inicia-se o processo de estiramento, onde os filamentos são enviados a equipamentos específicos. O processamento ocorre com velocidade distinta, superior a 1000 m/min de forma a manter o coeficiente de estiramento [18].

É através do estiramento que se obtém a orientação molecular ao longo do eixo da fibra, e define-se o diâmetro final do filamento. O estiramento ocorre à temperatura de 90 °C. Os filamentos gerados são alongados no sentido longitudinal, obtendo-se quatro a cinco vezes o comprimento inicial [19].

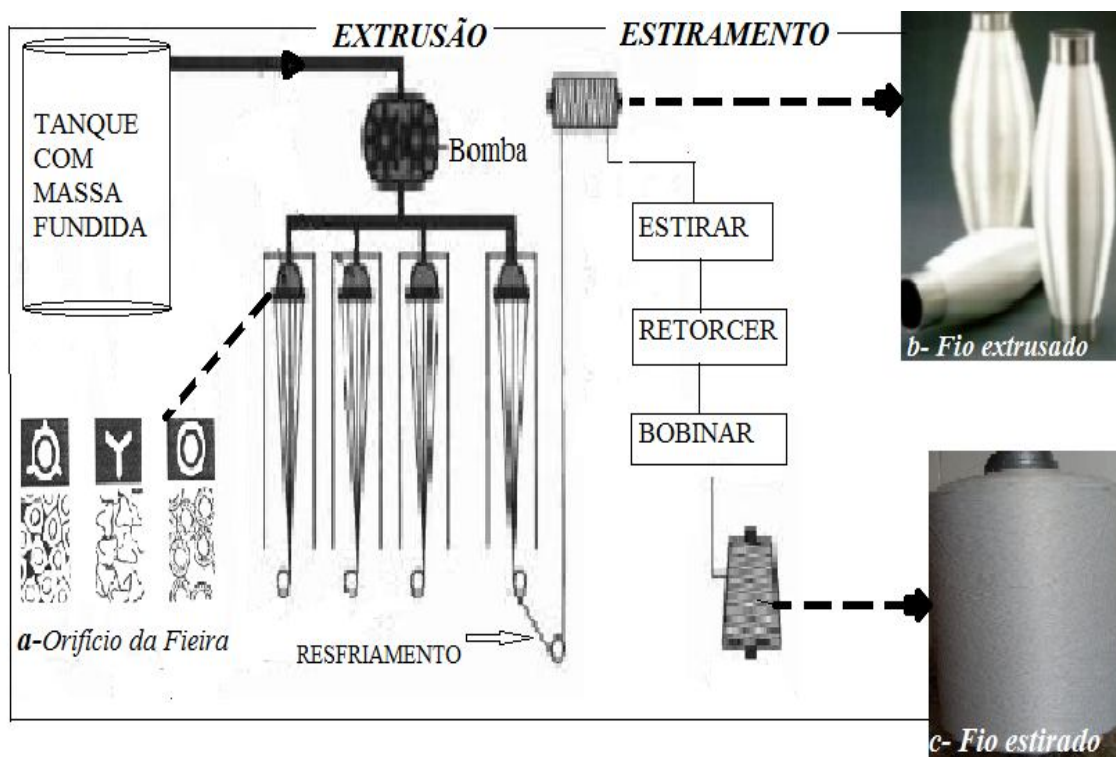


FIGURA 5- Representação esquemática do processo de texturização de fios de poliéster.  
 FONTE: O autor (2012)

Quando a fibra é estirada as moléculas tornam-se alinhadas paralelamente ao eixo principal, ocorre empacotamento molecular, e a estrutura molecular torna-se mais cristalina [4]. A mudança ocorrida com o estiramento é perceptível; sendo a bobina obtida após extrusão representada por fibras opacas e pouco brilhosas, (FIGURA 5-c).

A estrutura cristalina do PET é triclinica, conforme pode ser observada na FIGURA 6 [20].

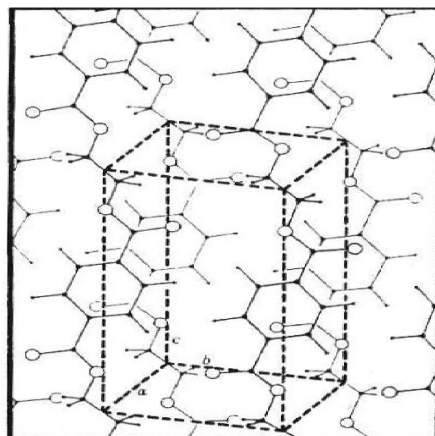


FIGURA 6- Estrutura do poli (tereftalato de etileno) cristalino.  
Fonte: [4].

Os dois estados mais opostos da fibra apresentam combinações relativas à cristalinidade e à orientação, conforme TABELA 1 [18].

TABELA 1- Cristalinidade e orientação estrutural das fibras de poliéster

| <b><i>Estado da fibra</i></b>                                | <b><i>Modelo estrutural</i></b> |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Fibra após extrusão                                          | Amorfo-desorientado             |
| Fibra estirada a quente ou fibra estirada a frio e resfriada | Cristalino-orientado            |

FONTE: o autor (2012)

O processo de fiação convencional produz fios, que são designados singelos, com a característica principal das fibras estarem retorcidas em espiral em volta do eixo do fio. É possível reunir dois ou mais fios simples, combinando-os por meio de torção de modo a produzir um fio retorcido. A finalidade é aumentar a resistência da fibra, FIGURA 7.

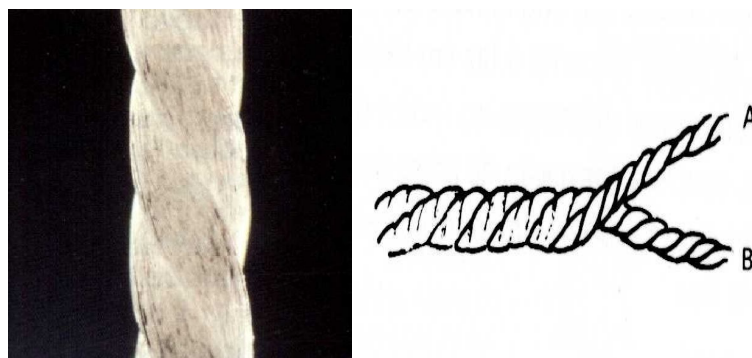


FIGURA 7- Imagem fio retorcido em dois cabos.  
FONTE: [17].

A partir de um fio singelo, é possível obter uma infinidade de efeitos no fio, obtendo-se tantas combinações quantas necessárias. Na FIGURA 8, consta fio singelo, fio retorcido a dois cabos e um fio retorcido a dois cabos A, B e C respectivamente e depois novamente retorcido a dois cabos (quatro cabos).

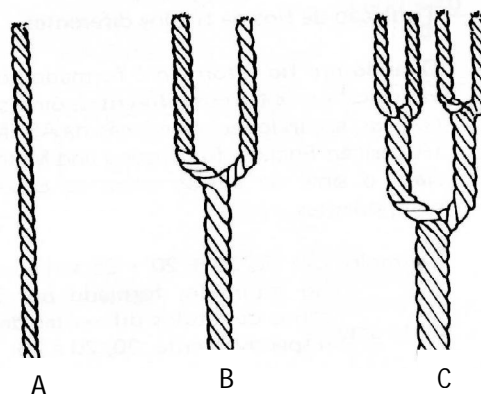


FIGURA 8- Imagem de: A) Fio singelo. B) Fio retorcido a dois cabos. C) Fio retorcido a quatro cabos.  
FONTE: [17].

Este procedimento é realizado nas chamadas retorceiras (FIGURA 9) e consiste em alimentar os fios a serem retorcidos através de um par de cilindros, retorcendo-os em seguida por intermédio de um fuso de rotação, sendo o filamento obtido bobinado.



FIGURA 9- Imagem de retorcedeira para fios de poliéster.  
FONTE: [17].

O controle da taxa de resfriamento e a velocidade de fiação permitem obter fios com diferentes graus de orientação e densidade. Os fios de PET obtidos com baixa velocidade de fiação (abaixo de 4800 m/min) apresentam alto conteúdo amorfo.

Acima desta, os materiais apresentam maior teor cristalino, pois as cadeias moleculares estão estendidas e ligeiramente inclinadas, relativamente ao eixo das fibras. Os segmentos alifáticos ( $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ ) adotam configuração trans e o agrupamento das cadeias é bastante apertado, de modo que não há muito espaço livre, e a cristalinidade é maior [21].

A força de atração entre os átomos e moléculas vizinhas é da ordem de grandeza das forças de Van der Waals, não havendo evidência estrutural da existência de forças de atração forte entre as moléculas [18].

Em geral, o fio pode ser definido como um agrupamento de fibras lineares ou filamentos, que formam uma linha contínua com características têxteis. Estas características têxteis incluem boa resistência (durabilidade) e alta flexibilidade.

### 3.1.2. Propriedades Gerais das Fibras de Poliéster

O poli(tereftalato de etileno) na forma de fibras possui propriedades distintas. O mesmo apresenta elevada resistência à tração e a abrasão [18].

A temperatura de transição vítrea está entre 69–77 °C e a taxa convencional de recuperação de umidade é de 1,5% à 20 °C, com 65% de umidade relativa [4]. As propriedades químicas e físicas, características do PET, são apresentadas em anexo (Anexo I), inseridas em tabelas visando uma melhor interpretação de seu conteúdo.

A fraca absorção de água, por este polímero, explica sua grande estabilidade, quando molhado e a rápida secagem dos artigos com ele confeccionados [22]. Todas as fibras de poliéster contêm grupos carboxílicos (COOH) e hidroxila (OH) terminais, em quantidades variáveis, decorrente da reação de policondensação e das condições de armazenamento do polímero fundido ou em forma de fibra. A relação OH/COOH pode ser utilizada como medida da qualidade do PET, já que estes influem na estabilidade térmica do polímero. O conteúdo de grupos carboxílicos pode ser influenciado por hidrólise, ataque fotolítico ou oxidação térmica [4].

## 3.2. TECNOLOGIAS DE TINGIMENTO

### 3.2.1. Materiais Colorantes

Em 1856, Willian Henry Perkim, tentava obter o alcalóide quinina em seu laboratório, mas seu trabalho experimental resultou na obtenção de corante sintético hidrossolúvel [23].

No fim do século XIX, surgiram fábricas de corantes sintéticos na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, fornecendo os corantes para as indústrias de tecidos, couro e papel. Já mais recentemente, nos anos de 1994 e 1995, por questões

comerciais e ambientais, as grandes empresas produtoras de corantes migraram para os países asiáticos, como China, Índia e Indonésia [24].

Os produtos utilizados nos processos de tingimento e estampagem de materiais têxteis são classificados em dois grandes grupos: corantes e pigmentos. A cor obtida pelo uso de corantes e pigmentos é decorrente da absorção de radiação eletromagnética pelos compostos na faixa da luz visível (400-720 nm).

Essa absorção ocorre em compostos com várias ligações duplas conjugadas em sua estrutura química. A forma e a frequência onde ocorre a absorção é que definem a cor do composto, sendo que a complementar à cor absorvida [25].

Existem inúmeros fatores envolvidos na seleção de corantes para aplicação em fibras, como: o tipo de fibra, o destino do material têxtil, as propriedades de solidez exigidas no artigo final, o método de tingimento a ser usado, o custo com maquinário e invariavelmente à cor pretendida pelo cliente [23].

A variabilidade do processo e as exigências do mercado proporcionam o desenvolvimento de milhares de corantes. Estima-se que 2000 corantes diferentes estão disponíveis para a indústria têxtil atualmente, sendo a maioria composta por substâncias orgânicas sintéticas que se fixam e, devido ao cromóforo, conferem cor à fibra. O que ocorre nestes casos é a adsorção e os mesmos permanecem unidos por retenção mecânica [23].

Os corantes comerciais são classificados pela cor, estrutura e método de aplicação do “*Colour Index: C.I.*” o qual é editado pela “*Society of Dyers and Colourists*” e pela “*American Association of Textile Chemists and Colorists*” de três em três meses. Cada corante possui nome no C.I, determinado pela sua aplicação e cor [26]. As quinze diferentes classes de aplicação do Colour Index estão referenciadas em anexo, (Anexo II).

Para o tingimento das fibras de poliéster, o corante mais adequado é o disperso. Este apresenta estrutura não iônica, são suspensões de compostos orgânicos finamente divididos e insolúveis em água. A afinidade com fibras hidrofóbicas é melhorada a partir da aplicação do corante em meio aquoso com a presença de auxiliares de tingimento. As características são variáveis e dependentes da estrutura molecular do corante [27].

### 3.2.1.1. Estrutura Molecular dos Corantes

Usualmente o fundamento básico dos corantes está em certa insaturação das moléculas, que tem pelo menos uma parte em anéis aromáticos, combinada com uma estrutura quinóide de complexidade mínima [25].

Os corantes são moléculas com sistemas de elétrons deslocalizados conjugados com ligações duplas, contendo dois grupos: cromógeno e auxocromo (26). O cromógeno é um corpo aromático que contém grupo denominado cromóforo, responsável pela cor atribuída ao corante e, auxocromo são os substituintes doadores de elétrons que intensificam a cor do cromóforo, facilitando a solubilização e fixação do corante à fibra [26].

A coloração dos corpos é devido à absorção e reflexão de raios luminosos, sendo que todo raio não refletido é absorvido, a explicação da absorção assume importância para a compreensão do fenômeno de coloração.

A formação da cor é decorrente da movimentação de elétrons através de sistemas conjugados de ligações duplas e simples [25].

A absorção seletiva decorre do tamanho da absorção das órbitas dos elétrons em torno do núcleo dos átomos, que formam campo eletrônico carregado positivamente. Portanto a cor de um corpo é condicionada, de uma parte pelo campo eletrônico, ou núcleo atômico, e de outra parte, pela quantidade de elétrons e dimensões de suas órbitas [25]. Os elétrons afastados do núcleo, sobre a ação de qualquer carga energética, elevam-se eletronicamente, provocando a absorção.

A maioria dos corantes contém um ou mais anéis aromáticos, unidos em um sistema conjugado, caracterizando uma longa sequência de ligações duplas e simples alternado entre o carbono e outro átomo ao longo da estrutura molecular. O sistema permite a movimentação dos elétrons  $\pi$  a partir das duplas ligações resultando em pequenas diferenças de energia entre as orbitais, devido à frequente ocupação e desocupação do mesmo [23].

O tingimento do poliéster é dificultado pela baixa hidrofiliidade das fibras, pelo caráter ácido muito fraco dos grupos carboxílicos terminais e pela alta compactabilidade que apresentam as regiões amorfas por onde o corante deve penetrar [4]. Estas características limitam a ação dos corantes dispersos.



Estes corantes foram descobertos em 1920 e são aplicados em dispersões aquosas, com partículas no tamanho de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  [27].

Por tratar-se de material com pouca afinidade com a água, faz-se necessário transformar o corante em suspensões estáveis e uniformes com o tamanho de partículas muito pequenas. Para isso, os cristais são submetidos a um processo de maturação em presença de agentes dispersantes, a fim de obter uma dispersão estável e de fácil aplicação [3].

A ausência dos dispersantes resulta na aglomeração do corante e consequentemente, em resultados inadequados de tingimento. A FIGURA 10 representa o problema ocasionado pela aglutinação das partículas de corante, em ausência do auxiliar dispersante. Na bobina A, é possível verificar que o corante não difundiu por toda a bobina, ficando a mesma com coloração disforme. Portanto o uso de dispersantes garante a distribuição uniforme de corante proporcionando coloração homogênea, bobina à direita.

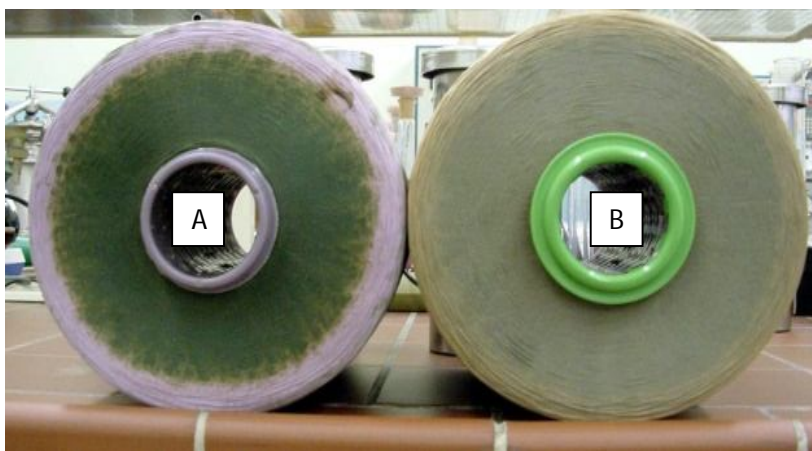


FIGURA 10– Imagem das bobinas após tingimento por esgotamento. A) Corante aglomerado.  
B) Corante difundido.

FONTE: [28].

Os corantes dispersos são classificados de acordo com sua estrutura e tamanho molecular em muito baixa, baixa, média e alta energia. Essa energia está relacionada àquela necessária para se conseguir a difusão e adsorção na fibra.

Na FIGURA 11 estão representadas as estruturas dos corantes de baixa, média e alta energia. Os definidos como corantes de alta energia, possuem

moléculas de maior peso molecular, necessitando de temperaturas mais altas e maiores tempos de tingimento, pois são de baixa migração e alta solidez. Os corantes de baixa energia apresentam moléculas menores o que facilita a migração, porém são de baixa solidez [29].

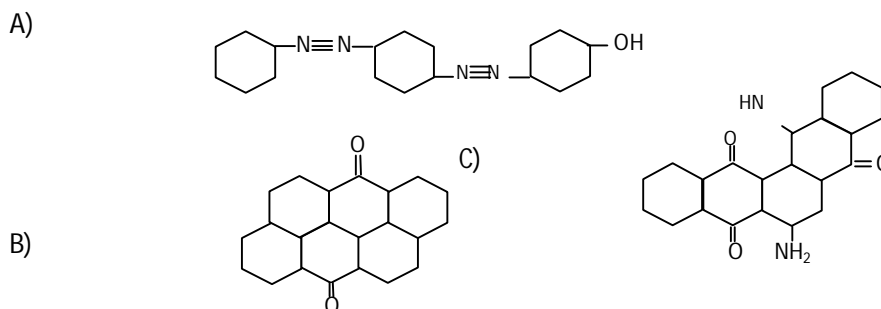


FIGURA 11- Representação da estrutura de corantes dispersos utilizados no tingimento de fios de poliéster. A) Baixa energia. B) Alta energia. C) Média energia.  
FONTE: [29].

### 3.2.2. Tingimento Têxtil

O tingimento é um processo de equilíbrio físico-químico, denominado difusão e sorção de moléculas de corantes ou íons. Este fenômeno ocorre quando agentes presentes na dispersão aquosa ocasionam a adsorção por parte da partícula do corante finamente dividido sobre uma das várias interfaces do sólido.

O poli(tereftalato de etileno) apresenta baixa polaridade, portanto não conta com forças de longo alcance que facilitariam a adsorção com o corante. Forças de curto alcance como Van der Waals e interações hidrofóbicas são as forças motrizes no processo de adsorção destas fibras [30].

O procedimento é realizado em três etapas, nas quais ocorrem os seguintes processos de natureza físico-química: difusão, adsorção e fixação do corante. Para que ocorra o tingimento, inicialmente o corante difunde do meio em que se encontra diluído para a superfície da fibra. Ocorre o contato do corante com a fibra e inicia-se a adsorção pelas camadas superficiais. O corante difunde para o interior da fibra e se fixa por meio de ligações iônicas, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações covalentes, dependendo da natureza do material polimérico que a

constitui e do tipo de corante empregado [31]. O procedimento de tingimento está esquematizado na FIGURA 12.

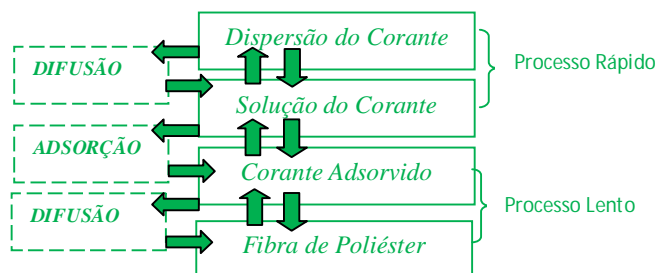


FIGURA 12- Etapas do tingimento do poliéster.  
FONTE: O autor (2012)

O corante deve fazer parte integrante da fibra após o tingimento, a cor aplicada deve estar distribuída uniformemente em toda a extensão do material têxtil, deve resistir aos agentes desencadeadores de desbotamento como, lavagem, suor, água clorada, luz etc, e o tingimento não devem ultrapassar as quantidades estritamente necessárias do corante, produtos auxiliares e tempo de realização [31], a fim de não gerar agentes contaminantes e custos desnecessários.

O processo de tingimento depende de fatores como as características da fibra (textura, título de fio e corte transversal) e dos parâmetros de processo (pH, temperatura, tempo de tingimento e agitação). Estes são pré determinados e relevantes quando do desenvolvimento do mecanismo de tingimento.

### 3.2.2.1. Mecanismo de Tingimento da Fibra de Poliéster

A modelagem aceita, a fim de ilustrar o mecanismo de tingimento, estabelece a presença de duas regiões distintas; região cristalina bastante densa, empacotada e orientada convivendo com regiões amorfas menos densas. A quantidade de regiões cristalinas e amorfas depende fortemente das razões de estiramento, bem como das condições de cristalização [32]. Quanto maior a região amorfa maior a penetração do corante ao interior da fibra.

A FIGURA 13, ilustra o processo de tingimento, onde o corante sólido compactado, forma solução com auxiliares de tingimento que dispersam essa massa. O corante solubilizado na superfície difunde, através das zonas amorfas, e em contato com a mesma permanece adsorvido, proporcionando cor ao material.

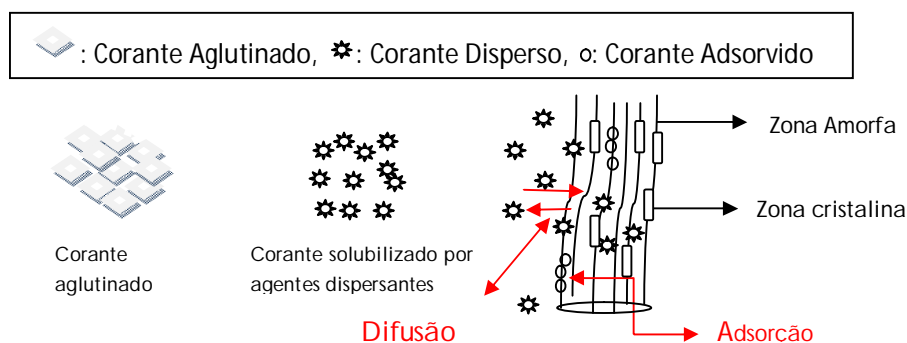


FIGURA 13– Representação esquemática do tingimento de fibras de PET.  
 FONTE: O autor (2011)

O aumento da temperatura facilita a difusão, pois ao ultrapassar a temperatura de transição vítrea o acesso até as zonas amorfas da fibra é facilitado, decorrente do aumento da energia cinética e da solubilidade dos corantes [33].

A velocidade de difusão do corante disperso a 130 °C é aproximadamente 13 vezes superior àquela obtida a 100 °C e 1600 vezes superior àquela obtida à temperatura de 60 °C [33].

O mecanismo de tingimento é complexo e separado por duas etapas. A etapa cinética, em que é determinada a velocidade de difusão e adsorção, e a etapa termodinâmica, que motiva a fixação do corante na fibra sendo, também conhecida por afinidade [31]. As situações relacionadas com a cinética e termodinâmica proporcionam uma padronização dos parâmetros de tingimento, como tempo, temperatura e pressão do processo.

A baixa solubilidade, acesso dificultado dos corantes dispersos na fibra pela estrutura cristalina e alta orientação molecular desta são os parâmetros que ditam o mecanismo de tingimento [34]. O poliéster absorve apenas 4% de umidade e não intumescce em água, portanto, a falta de interação entre o polímero e o banho de tingimento, obriga o uso de grandes quantidades de água, e um sistema de alta

temperatura/alta pressão, a fim de atingir velocidades de tingimento aceitáveis a nível industrial.

O mecanismo de tingimento mais utilizado industrialmente é por esgotamento e ocorre em equipamento fechado, FIGURA 14, com temperatura de fixação (130 °C) sobre pressão de 3,5 atm durante 2 horas [4].



FIGURA 14- Imagem do sistema de tingimento por esgotamento.  
FONTE: [28].

Na FIGURA 15 é representado o tingimento por esgotamento, o qual se inicia com a dissolução do corante em meio reacional com gradual aumento de temperatura, durante 20 minutos, até 60 °C. O aumento da energia térmica ocasiona aumento da atividade das moléculas dissolvidas e, estas se aproximam da superfície e começa a adsorção. Com o aquecimento lento pretende-se assegurar a montagem uniforme da cor. Atingida a temperatura de 60 °C prevalece o aumento da temperatura, durante aproximadamente 45 minutos até 130 °C e a partir desta temperatura que o corante difunde para o interior da fibra. O sistema permanece nesta condição de fixação, durante 30 minutos, e entra em equilíbrio (fase termodinâmica).

Na medida em que o corante se difunde, mais corante é adsorvido e mais partículas se dissolvem. Atingido o tempo de tingimento ideal a temperatura diminui gradativamente, ocorrendo à difusão do corante excedente para a superfície da fibra, dessorção e dissolução do corante em meio reacional.

Posterior ao procedimento de tingimento é usual uma lavagem redutiva, para eliminação do corante superficial que não difundiu para o interior da fibra e que compromete a solidez do produto. Independente do processo de tingimento utilizado a quantidade de corante adsorvido nas fibras de poliéster é pequena, se comparado a concentração do banho. Essa dificuldade no tingimento ocasiona aumento considerável no custo relacionado com o tratamento de efluentes, oriundo de processos industriais têxteis.

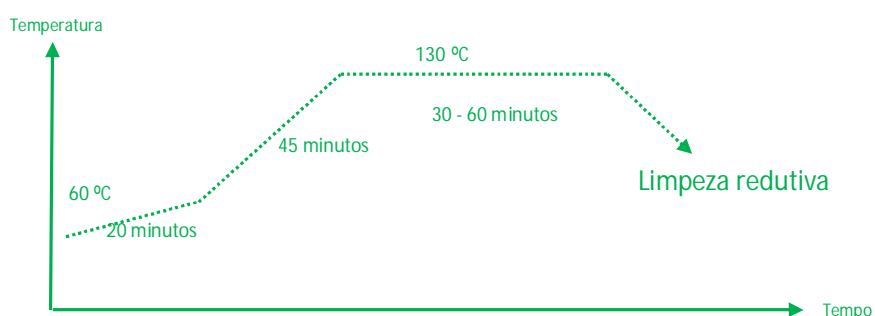


FIGURA 15– Representação da variação de temperatura durante o tempo de tingimento convencional das fibras de poliéster.  
FONTE: O autor (2011)

### 3.3. TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

A poluição ambiental causada por efluentes da indústria têxtil tem lugar de destaque nas discussões relacionadas ao meio ambiente, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos com elevada carga orgânica e intensa coloração. Este efluente indevidamente tratado pode provocar: poluição visual e forte interferência nos processos fotossintéticos naturais, adicionalmente, efeitos tóxicos, em função da presença de corantes sintéticos (azos – corantes).

Estes, quando lançados no meio aquático, sem devido tratamento provocam degradação natural, o que leva a geração de amins aromáticas e benzidinas, as quais são carcinogênicas e mutagênicas [35].

A globalização da economia e os conceitos de sustentabilidade exigem que as empresas sigam rigorosos padrões, principalmente os relacionados com o desempenho ambiental.

Na busca por certificações, as empresas cumprem exigências para o desenvolvimento, implementação e manutenção de sistemas de gerenciamento ambiental, assegurando o cumprimento da política e objetivos ambientais de sustentabilidade.

Restrições comerciais, relativas à exportação de produtos, são impostas às empresas que não são certificadas com ISO 9000 e ISO 14000, e leis municipais, estaduais e federais relacionadas com o meio ambiente são padrões a serem seguidos, estando o estabelecimento sujeito a multa e comprometimento da licença operacional pelo não cumprimento do estabelecido.

Adicionalmente a essas restrições relacionadas ao lançamento do efluente no corpo receptor, existe a lei Federal nº 9433/97, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos [36], prevendo a cobrança pelo uso das águas superficiais e subterrâneas. Esta lei surge como estímulo ao desenvolvimento de métodos sustentáveis de reutilização da água.

### 3.3.1. Parâmetro de descarte do efluente têxtil

A resolução do CONAMA nº 357/05, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Não existem valores fixados para o parâmetro cor, entretanto, é estabelecido que o lançamento somente seja permitido se não modificar a característica original do corpo receptor.

A cor é um parâmetro difícil de mensurar. Desta forma outros parâmetros foram estabelecidos a fim de classificação do efluente gerado.

Um dos parâmetros relacionados pelo CONAMA na caracterização do efluente é a DQO (Demanda Química de Oxigênio). Trata-se da medição da concentração de substâncias orgânicas presentes em amostra líquida [37].

Valor de DQO alto indica grande concentração de matéria orgânica e baixo teor de oxigênio [37]. No caso de efluentes têxteis, alto valor de DQO representa baixa eficiência do procedimento de tingimento e grande quantidade de corantes não fixados que permanecem em solução. Geralmente, a redução da carga poluidora deste tipo de efluente aos níveis permitidos pela legislação ambiental para descarte em corpos d'água, exige a implantação de sistemas de tratamento de efluentes



integrados (químico/biológico) que apresentam alto custo de instalação e operação. O processo de tratamento de efluentes varia em função da vazão. A maioria consiste em um pré-tratamento físico-químico, seguido de tratamento biológico por lodos ativados [38].

Os processos físicos são caracterizados pela separação por fases, o que permite alta depuração dos efluentes. No entanto, as substâncias não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, com volume drasticamente reduzido e alta concentração [38].

É no tratamento biológico que se inicia a remediação de grandes quantidades de efluentes. Este tratamento consiste na nutrição de microrganismos pelo substrato a ser tratado. Devido a sua versatilidade, podem ser usados em uma grande variedade de compostos poluentes, variando a carga biológica [38].

O dimensionamento dos tanques de tratamento varia conforme a carga orgânica e vazão de efluente gerado. Levando em consideração a equalização dos efluentes o DQO de saída do processo de tingimento varia de 2500-3000 mg/L, partindo de uma produção diária de 17 toneladas de fibras, a carga orgânica produzida é de aproximadamente 27,5 kg/dia, para razão de banho de 1:10.

O tempo de retenção, ou seja, o tempo de tratamento biológico para redução de 70% da carga orgânica deve ser de seis dias. Para a total eficiência deste tratamento e geração de despejo com no máximo 125 mg/L de DQO, em corpo receptor classe 2, a estação de tratamento de efluentes terá as proporções especificadas na FIGURA 16.

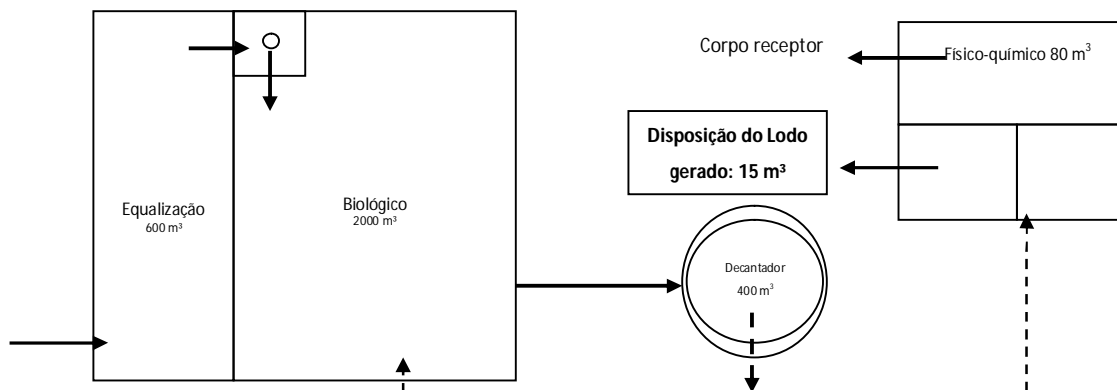


FIGURA 16- Esquema de estação de tratamento para efluente têxtil.  
FONTE: O autor (2011)



É necessária uma área bastante significativa para a fixação de uma ETE, sendo que qualquer variação na carga orgânica reflete em mudanças no tempo de retenção do efluente, sobrecarregando o processo.

### 3.3.2. Tratamento de Efluente Têxtil

A dificuldade no tratamento ocasiona limitações, quanto à reutilização do efluente tratado. Na TABELA 2, estão relacionados os parâmetros mais importantes da qualidade da água para reutilização no processamento têxtil: Demanda Química de Oxigênio (DQO), condutividade, salinidade, pH e cor.

TABELA 2- Parâmetros da qualidade da água para tingimento têxtil

| Parâmetro        | Padrão    | Parâmetro                     | Padrão |
|------------------|-----------|-------------------------------|--------|
| Ph               | 6,5 - 7,5 | Abs. a 436 nm ( $m^{-1}$ )    | < 0,1  |
| DQO (mg/L)       | 20        | Abs. a 525 nm ( $m^{-1}$ )    | < 0,1  |
| Impressão visual | Incolor   | Abs. a 625 nm ( $m^{-1}$ )    | < 0,1  |
| Salinidade (g/L) | < 0,5     | Condutividade ( $mScm^{-1}$ ) | 60     |

FONTE: [39].

Para água ser reutilizada no tingimento, deverá passar por processos eficientes que possibilitem a minimização da carga orgânica e garantam a ausência de cores. Alcançar a alta eficiência no tratamento do efluente têxtil é um processo bastante caro, sendo um objetivo que na maioria das vezes, não é alcançado. Desta forma, se o efluente não pode ser reutilizado, deverá seguir parâmetros pré-estabelecidos, pelo órgão fiscalizador, para descarte em corpo hídrico.

### 3.4. MODIFICAÇÕES DE FIBRAS DE POLIÉSTER

Fibras de poli(tereftalato de etileno) podem ser modificadas superficialmente por meio da hidrólise. A hidrólise superficial controlada aumenta o número de grupos carboxílicos superficiais, facilitando a adsorção de corantes dispersos durante o tingimento.

A hidrólise consiste na reação de uma molécula de água com determinado grupo químico, com quebra de ligação e adição de oxigênio e hidroxila a cada grupo remanescente, podendo ser provocada por ação enzimática (hidrolases) ou por processo químico comum [40].

A reação de hidrólise é acelerada em meio ácido ou básico, sendo esta a mais recorrente entre os poliésteres. Trata-se da reação reversa da polimerização por condensação [40], na qual a molécula de água reage com a ligação éster do polímero, FIGURA 17, regenerando o ácido carboxílico e a hidroxila.

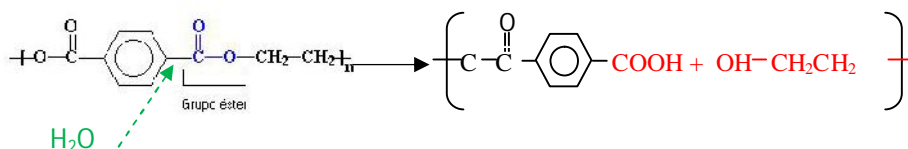


FIGURA 17- Reação de hidrólise do PET.  
FONTE: [4].

A vulnerabilidade do polímero em relação ao ataque hidrolítico é bastante considerável. A presença de água em temperaturas inferiores a 180 °C é tolerada. Porém, acima desta temperatura as moléculas de água promovem intenso ataque nas ligações éster, formando moléculas de baixa massa molar, como o ácido carboxílico. Os ácidos carboxílicos formados catalisam novas reações de hidrólise, tornando o processo de degradação sequencial, se não controlado [41].

A recomendação é de que a umidade presente no material, não seja superior a 0,005% para que a reação de hidrólise não promova reduções elevadas na massa molar do polímero, e consequentemente, comprometa suas propriedades

[42]. Da mesma forma produtos químicos como ácidos e bases, agentes que promovem esta reação, não devem estar presentes no polímero nas temperaturas de extrusão [41].

A hidrólise do poliéster está normalmente associada a sistemas pressurizados que permitam temperaturas superiores às da ebulição da água, sendo possível a ocorrência em temperaturas e pressões baixas, desde que utilizadas concentrações elevadas de reagentes que alterem o pH do meio, fornecendo íons à reação.

No caso da hidrólise em meio ácido, assim como em meio neutro, o início da reação ocorre pela desestabilização da carbonila do grupo éster, por meio do íon hidrogênio ( $H^+$ ) [43].

Em meio alcalino, utiliza-se, normalmente um hidróxido ( $OH^-$ ) como nucleófilo, ao invés da água. O cátion da base completa a reação, por ser mais forte que os poucos íons hidrogênio gerados pela ionização da água. Dessa forma, na hidrólise básica não é regra, como na hidrólise ácida e neutra, a formação de quantidades iguais de finais carboxílicos e hidroxílicos, podendo gerar, no limite da degradação, um sal do ácido tereftálico [44].

O ácido tereftálico (AT), produto da hidrólise, é um ácido relativamente fraco, de baixa solubilidade em água ( $19 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ). Entretanto, para a hidrólise em meio ácido o AT formado será insolúvel e parte dele precipitará na superfície do PET como mostrado na FIGURA 18, enquanto que na hidrólise em meio básico o AT é solubilizado na forma de tereftalato  $TA^{2-}_{(aq)}$ , solúvel que permanece em meio aquoso [45].

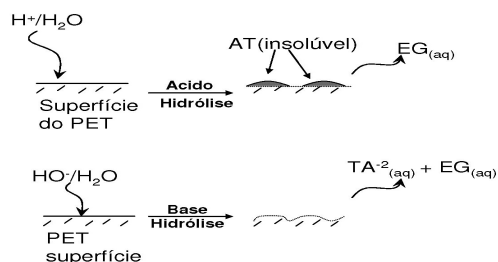


FIGURA 18- Formação de ácido tereftálico após hidrólise do PET.

FONTE: [45].

### 3.4.1. Hidrólise Alcalina

O tratamento alcalino proporciona uma degradação controlada das fibras o que possibilita mudanças na hidrofiliidade. Sabe-se que a reação entre a solução aquosa de hidróxido de sódio e o poliéster é uma reação de hidrólise superficial e, não atinge o interior da fibra [42] porque um composto altamente ionizado, como hidróxido de sódio, não se difunde em compostos pouco polares como o poliéster [46].

O mecanismo proposto para a degradação por hidrólise alcalina (FIGURA 17-a) consiste em uma adição nucleofílica, com eliminação no carbono acila.

O par de elétrons livres do oxigênio da hidroxila ataca o carbono da carbonila, com carga parcialmente positiva, resultando em um intermediário tetraédrico (FIGURA 17-b).

O oxigênio deficiente de ligações compartilha um par de elétrons com o carbono acila, que por sua vez expulsa um grupamento na forma de íon alcóxido (FIGURA 17-c).

O par de elétrons livres do oxigênio pertencente ao íon alcóxido ataca o hidrogênio que possui carga parcialmente positiva. O hidrogênio é absorvido pelo íon alcóxido, fenômeno de “prototropismo”, o que leva a obtenção dos produtos finais (FIGURA 17-d).

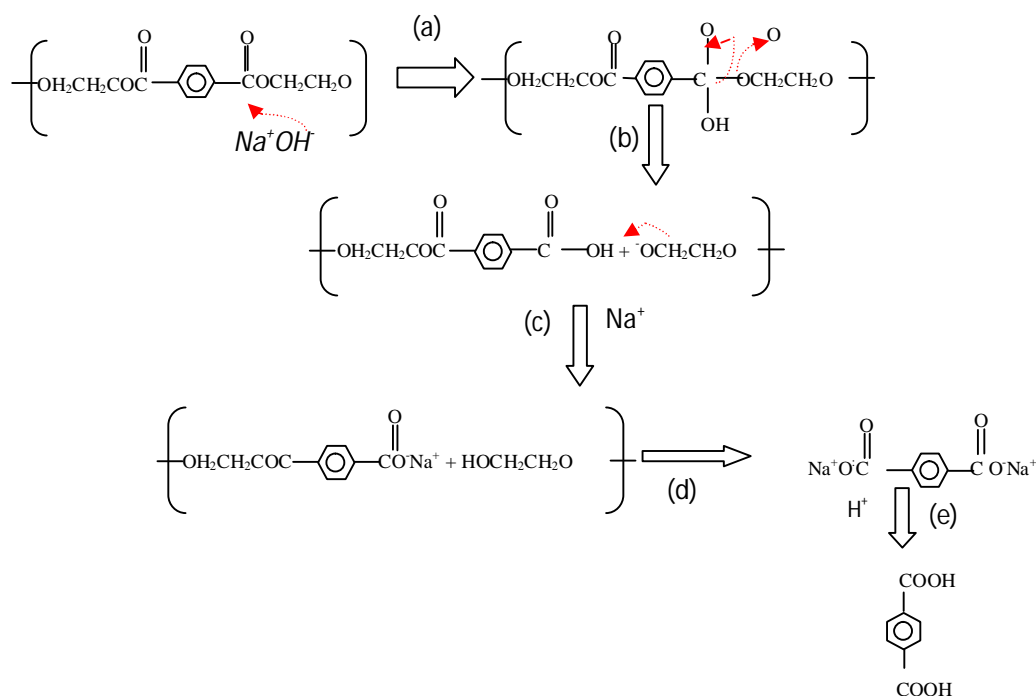


FIGURA 19- Reação de hidrólise alcalina de poliéster. A) Adição nucleofílica. B) Obtenção do intermediário tetraédrico. C) Formação do íon alcóxido. D) Obtenção dos produtos finais.

FONTE: [47]

### 3.4.2. Hidrólise Enzimática

#### 3.4.2.1. Enzimas

Enzimas são proteínas com atividade catalítica, de alta massa molecular formada por subunidades conhecidas como aminoácidos, ligados entre si por ligações peptídicas de natureza protéica, podendo ser de origem animal, vegetal ou obtida por fermentação usando várias espécies de microrganismos. Do ponto de vista econômico e industrial as de fonte animal e vegetal são preferíveis devido ao baixo custo de isolamento [48]. Estas complexas estruturas são bastante estáveis em meio aquoso. São catalisadores de reações químicas em sistemas biológicos *in vivo*, envolvendo substratos naturais ou não. A função é viabilizar a atividade celular, através da quebra ou junção de moléculas com o objetivo de formar novos

compostos. A presença de grupos polares, tais como COOH, OH, NH<sub>2</sub>, SH e CONH<sub>2</sub>, FIGURA 20, garantem essa ação catalítica [49].

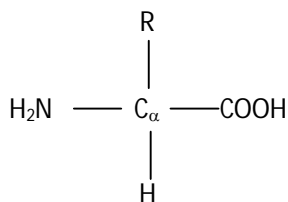


FIGURA 20- Estrutura básica dos aminoácidos.  
FONTE: [50].

O interesse na utilização de enzimas como catalisadores é devido à sua alta versatilidade e às condições suaves de temperatura e pH de sua aplicação.

#### 3.4.2.2. Características Enzimáticas

As enzimas diferem dos catalisadores químicos comuns em vários aspectos [51]. A velocidade das reações catalisadas por enzimas são 10<sup>8</sup> a 10<sup>10</sup> vezes mais rápidas que as não catalisadas [49]. As condições em que ocorre a reação são mais brandas, com temperaturas inferiores a 100 °C, pressão atmosférica e pH próximo da neutralidade. O alto grau de especificidade diminui a formação de subprodutos, facilitando o processo e diminuindo as operações unitárias de segregação e purificação. As enzimas estão separadas em seis grandes classes (TABELA 3)

TABELA 3- Classificação de enzimas conforme reação que catalisam

| <i>Enzima</i>        | <i>Tipo de Reação</i>                                                                                |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Oxi-redutases</b> | Oxidação-Redução: oxidação C-H, C-C, C=C, remoção ou adição de hidrogênios.                          |
| <b>Transferases</b>  | Transferência de Grupos: Aldeídicos, cetônicos, acila, açúcares,                                     |
| <b>Hidrolases</b>    | Formação e hidrólise de ésteres, amidas, lactonas, lactamas, epóxidos, nitrilas, anidrido, etc.      |
| <b>Liases</b>        | Adição: Eliminação de pequenas moléculas em C=C, CN, C=O                                             |
| <b>Isomerases</b>    | Isomerização, como racemização e epimerização.                                                       |
| <b>Ligases</b>       | Formação e clivagem de ligações do tipo C-O, C-S, C-N, C-C, com concomitante clivagem de trifosfato. |

FONTE: [52].

Segundo a União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (IUBMB), para cada classe é atribuído dois nomes e um número de classificação de quatro subdivisões, onde a primeira é referente à classe da qual a enzima tem origem, a segunda indica o tipo de ligação em que a enzima atua, a terceira relaciona a subclassificação do tipo de ligação e a quarta subdivisão está relacionado a um número de série [52]. A lipase, conforme IUBMB é classificada como triclicerol hidrolase, EC.3.1.1.3. Estas são enzimas hidrolíticas que catalisam a hidrólise de triacilgliceróis, levando através de reação sequencial a formação de diacilglicerol, monoacilglicerol e ácidos graxos [53,54].

As enzimas são moléculas bastante complexas e atuam de maneira bastante específica. Dentre as teorias desenvolvidas para entender a atuação enzimática o modelo mais ilustrativo é o “chave-fechadura”, desenvolvida por Emil Fischer, em 1894. O mecanismo propõe que o substrato deve ser complementar ao sítio catalítico da enzima levando a formação de um complexo enzima-substrato, caso contrário a catálise não ocorreria [49].

No entanto, apesar de este modelo explicar a especificidade das enzimas, falha ao explicar a estabilização dos estados de transição que as mesmas exibem, pois caracteriza que a enzima possui uma estrutura rígida, o que não possibilita explicar à ação de certas enzimas sobre substratos de elevada dimensões moleculares e inatividade sobre substratos com semelhanças, mas de menores

dimensões moleculares. Além disso, não explica porque certas enzimas podem catalisar a conversão não só dos respectivos substratos naturais, mas também de outros compostos com diferentes características estruturais [52].

A partir da década de 1960, um novo modelo permitiu preencher algumas lacunas deixadas pela teoria “chave-fechadura”. De acordo com o modelo, mesmo durante a aproximação entre a enzima e o substrato, várias interações ocorrem, resultando em mudanças conformacionais no sítio ativo da enzima, facilitando assim a formação do complexo “enzima-substrato”. Este modelo explica a razão pela qual em muitos casos são necessárias certas características estruturais no substrato para que ocorra reação. Um exemplo típico é a ação das lipases que podem catalisar transformações em muitos substratos que nada têm a ver com os triglicerídios, seus substratos naturais [48].

A rapidez das catálises enzimáticas foi entendida, após a publicação da conhecida como teoria da “desolvatação”, a qual considera que quando o substrato entra no sítio ativo da enzima, expulsa todas as moléculas de água presentes [48].

Em um ambiente anidro as reações ocorrem mais facilmente, levando a um aumento considerável na velocidade da reação. Esta teoria levou a outra, conhecida como teoria da “solvatação-substituição”, a qual considera que a enzima não poderia simplesmente expulsar todas as moléculas de água, pois este processo é termodinamicamente desfavorável. Desta forma, acredita-se que as moléculas de água são acomodadas em outras partes desta, liberando o sítio hidrofóbico, o que favorece a formação do complexo “enzima-substrato” [48,55].

Considerando a físico-química, as enzimas atuam como catalisadores que aceleram a velocidade das reações, diminuindo a barreira energética (energia de ativação –  $E_a$ ) entre reagentes e produtos, devido à estabilidade do complexo “enzima-substrato” formado no estado de transição [55].

Fatores como temperatura, pH, concentração do substrato e quantidade de solvente são capazes de alterar a atividade das enzimas e, conseqüentemente, a velocidade das reações por elas catalisadas. Nesse sentido, cada qual possui uma especificidade [50].



#### 3.4.2.2.1. Influência do meio sobre atividade enzimática

A estrutura e a forma química do sítio ativo são decorrência da característica tridimensional da enzima e podem ser afetados por quaisquer agentes capazes de provocar mudanças conformacionais na estrutura protéica.

As biotransformações em síntese orgânica podem ser realizadas basicamente em três sistemas de solventes: sistema água/co-solvente orgânico miscível, sistema água/solvente orgânico imiscível (sistema bifásico) e sistema solvente/orgânico anidro.

A água (seu meio natural) ativa a enzima porque aumenta a sua flexibilidade e sua presença é imprescindível. Estudos mostram que existe um mínimo de moléculas de água para cada molécula de enzima. Essa quantidade de água corresponde a mono-camada de solvatação, proporcionando que a enzima não seja inativada. Mesmo nos sistemas de solventes anidros, existe uma pequena quantidade de água presente [56]. Da mesma maneira, a atividade enzimática diminui com o aumento da quantidade de água, ocorrendo uma variedade de situações que proporcionam a desnaturação protéica, conduzindo a inativação das enzimas [57].

Com a variação do pH ocorrem mudanças na conformação protéica da enzima, devido à ionização dos resíduos de aminoácidos que compõem a estrutura enzimática. O fator pH é específico para cada enzima e a conformação obtida com a variação deste parâmetro pode ou não corresponder à conformação ativa da enzima, o que pode se tornar um fator crítico em certas reações [58].

A temperatura também é um interferente da cinética da reação enzimática, atuando de forma distinta: com o aumento da temperatura pode-se observar aumento da velocidade da reação, isso porque as moléculas envolvidas no sistema possuem uma energia cinética mais elevada, aumentando a probabilidade de colisão facilitando que a reação ocorra. Esse efeito positivo é contrariado pela desnaturação das moléculas da enzima. Com temperaturas elevadas ocorre destruição das interações que mantêm a estrutura tridimensional da proteína, ocasionando um efeito irreversível na atividade catalítica. A temperatura que provoca este efeito está, geralmente, um pouco acima da temperatura ótima, que para a maioria das enzimas é de 30-40 °C [49].

Toda enzima possui uma temperatura ótima, na qual apresenta uma atividade constante por um período de tempo [49].

O efeito da temperatura depende do pH, da força iônica do meio, da presença ou ausência de ligantes e da concentração do substrato [49].

A concentração do substrato também provoca alterações significativas na cinética da reação enzimática [49]. Quando se duplica a concentração do substrato, partindo de valores reduzidos, a velocidade inicial duplica, ou seja, aproxima-se de uma cinética de primeira ordem. Se a concentração continuar aumentando a velocidade começa a variar cada vez menos, tendendo a uma velocidade máxima ( $v_{m\acute{a}x}$ ), igualando-se a uma cinética de ordem zero, na qual a velocidade independe da concentração de substrato [59].

#### 3.4.2.2.2.Hidrolases

As enzimas hidrolíticas são muito utilizadas em síntese orgânica. Nesta classe estão incluídas as amilases, proteases, esterases, nitrilases, fosfatases e epóxido hidrolases, sendo de particular e grande interesse as lipases [52].

As lipases (triglicerol acil-hidrolases, EC 3.1.1.3), são classificadas como hidrolases que agem sobre ligações éster presentes em acilgliceróis, liberando ácidos graxos e glicerol, sendo que essa catálise ocorre sobre substrato insolúvel em água [60]. O sítio catalítico é formado pela tríade Serina-Histidina-Aspartina que se repete em todas as estruturas, sendo protegido na molécula por uma “tampa” hidrofóbica, que ao interagir com a interface lipídeo/água sofre uma mudança expondo o sítio ativo [61].

A enzima utilizada no tratamento de fibras de poliéster é a *Cândida Rugosa Triacylglycerol Lipase*, de origem microbiana (FIGURA 21) com atividade média declarada de 724 U/mg.

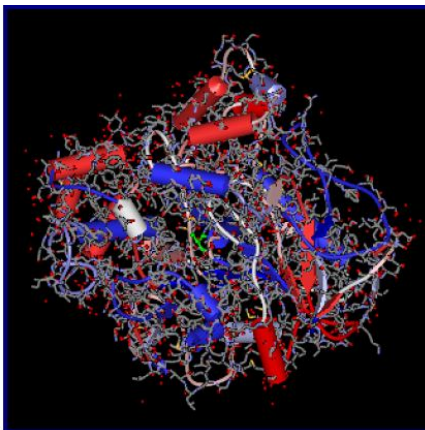


FIGURA 21- Representação da estrutura lipase cândida rugosa.  
FONTE: [4].

Esta lipase atua na quebra das ligações éster, na estrutura do poliéster, provocando uma diminuição destes grupos e aumentando a presença de grupos hidroxílicos e carboxílicos.

O mecanismo de hidrólise enzimática de ésteres é muito similar ao observado para a hidrólise química convencional utilizando base. Um grupo nucleofílico do sítio ativo da hidrolase ataca o grupo carboxílico do éster. Este nucleófilo pode ser o grupo hidróxi da serina ou o grupo carboxi do ácido aspártico ou ainda o grupo tiol da cisteína [49].

O mecanismo elucidado em detalhes é o da serina. Dois aminoácidos localizados próximos à serina (geralmente uma aspartina e uma histidina) auxiliam na catálise e juntos formam a tríade catalítica. O arranjo espacial destes grupos favorece o aumento da nucleofilicidade do grupo hidroxila da serina, que pode então atacar um grupo carboxila de um substrato do tipo  $R_1\text{-CO-OR}_2$  (FIGURA 22-a). Dessa forma o intermediário acil-enzima é formado liberando o grupo de saída ( $R_2\text{-OH}$ ). Em seguida, um nucleófilo (em geral a água) ataca o intermediário acil-enzima, regenerando a enzima e formando um ácido carboxílico do tipo  $R_1\text{-CO-OH}$  (FIGURA 22-b) [49].

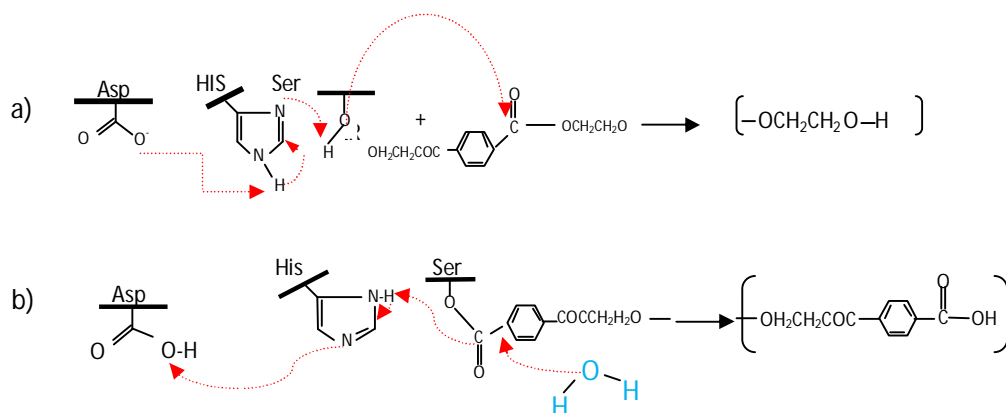


FIGURA 22- Representação esquemática da hidrólise enzimática.  
FONTE: [49].

Para garantir que a reação de hidrólise em meio aquoso seja irreversível, são utilizadas altas concentrações de água (55,5 mol/l) [49].

### 3.5. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

#### 3.5.1. Processos de Degradação

A degradação de polímeros é um processo ocasionado por fatores distintos e responsáveis pela perda de algumas propriedades físicas. Nesse processo pode ocorrer a cisão da cadeia polimérica, reticulação, quebra do retículo cristalino, auto oxidação e despolimerização. Os fatores correspondentes a essa degradação podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos [62].

Em geral a velocidade de degradação depende de condições ambientais como radiação solar, temperatura, umidade, poluentes atmosféricos, incidência de chuvas, ciclos térmicos, conteúdo de oxigênio no ar [63].

Algumas características específicas do polímero podem influenciar o processo de degradação. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente pelo menor empacotamento das cadeias [62].

Qualquer que seja a forma de degradação, a primeira etapa consiste no rompimento de uma ligação covalente seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral [40]. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração destas espécies, ou seja, a iniciação do processo de degradação pode ser gerada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico etc [40].

Os principais mecanismos de degradação de materiais poliméricos serão descritos a seguir.

#### 3.5.1.1.Degradação Química

A degradação iniciada por agentes químicos, aparentemente, só poderia ocorrer em situações muito específicas quando o polímero estivesse exposto a um agente químico agressivo característico. No entanto isso não corresponde à realidade porque todo e qualquer polímero produzido em escala industrial possui algum tipo de contaminante que pode iniciar a degradação por ataque químico. Esses contaminantes podem ser resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas do monômero, aditivos etc [40].

Alguns destes não são reativos em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz na presença de oxigênio, tornam-se eficientes pró-degradantes. A degradação química consiste no processo de degradação polimérica por atuação de uma espécie química, formando radicais livres e, eventualmente, causando cisão da cadeia polimérica.

As reações químicas presentes neste processo resultam na quebra das ligações e redução da massa molecular do polímero [62].

Quando ocorre por agentes externos, é localizado na superfície do material polimérico. Quando causado por impurezas intrínsecas ao material pode se propagar de dentro para fora [40].

### 3.5.1.2. Termo e Fotodegradação

Do ponto de vista da estabilidade térmica, os polímeros orgânicos se comportam de maneira muito diferente dos materiais inorgânicos como os silicatos, que, por exemplo, são estáveis até 2000 a 3000 °C [40]. Os polímeros orgânicos possuem baixa estabilidade térmica, na faixa de 100 a 200 °C.

Essa sensibilidade térmica provém do fato de serem formados por átomos ligados por ligações covalentes [40]. As energias de ligação das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais estão listadas na segunda coluna da TABELA 4.

Estas ligações poderão ser quebradas se a energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento por determinado período de tempo.

As relações inter e intramoleculares também afetam a temperatura de início de decomposição térmica. Esse fato está relacionado com a forma como o calor é transportado pela massa polimérica (condutividade térmica). O transporte de calor mais eficiente favorece a degradação. A mobilidade das macromoléculas a determinada temperatura também, afeta a estabilidade térmica. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha maior grau de enovelamento com aumento da massa molecular ou do número de ramificações na cadeia. O maior enovelamento restringe os movimentos macromoleculares e proporciona uma menor dissipação da energia térmica, aumentando a probabilidade de quebra de ligações químicas [40].

A fotodegradação consiste na degradação do polímero quando é exposto à luz solar. A radiação ultravioleta é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo ocasionar a quebra de cadeias e degradação do polímero. Na TABELA 4, está relacionado o comprimento de onda com a energia de ligação.

TABELA 4- Comprimento de onda correspondente a energia de ligação

| <b>Ligação Química</b> | <b>Energia (Kcal/mol)</b> | <b>Comprimento de onda (nm).</b> |
|------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| <b>O—H</b>             | 110,6                     | 259                              |
| <b>C—F</b>             | 105,4                     | 272                              |
| <b>C—H</b>             | 98,8                      | 290                              |
| <b>N—H</b>             | 93,4                      | 306                              |
| <b>C—O</b>             | 84,0                      | 340                              |
| <b>C—C</b>             | 83,1                      | 342                              |
| <b>C—Cl</b>            | 78,5                      | 364                              |
| <b>C—N</b>             | 69,5                      | 410                              |

FONTE: [40]

Somente a luz que é absorvida pelo sistema pode resultar em efeito fotoquímico. O grupo químico responsável pela absorção de luz é o cromóforo.

### 3.6.ENVELHECIMENTO NATURAL DE FIBRAS DE POLIÉSTER

Devido à grande utilização de poliésteres nas mais variadas aplicação ao ar livre surge à necessidade de estudar a sua resistência às intempéries, não somente por aspectos estéticos, como descoloração e perda de brilho, mas também por mudanças em suas propriedades [63]. A exposição a agentes ambientais pode causar mudanças na estrutura química dos polímeros, levando a uma redução no tamanho molecular e à formação de grupos carbonilas e hidroperóxidos [64].

Os ensaios de envelhecimento ambiental devem simular condições reais de uso. Existem normas específicas para esse tipo de ensaio. Para o ensaio de envelhecimento ambiental a seleção do local e posição em que a peça vai ser exposta é essencial. Durante o envelhecimento ambiental o material fica exposto a ciclos de claro e escuro, variações cíclicas de temperatura e outros efeitos sazonais. Muitas reações iniciadas na presença de luz se propagarão no escuro produzindo grupos absorvedores (cromóforos) que irão acelerar o processo no próximo ciclo de iluminação. Deste modo, o envelhecimento ambiental poderá ter efeito de

envelhecimento diferente do ensaio em laboratório com iluminação contínua. O mesmo se aplica para a degradação térmica. Durante os períodos de escuro e/ou de temperaturas mais baixas as reações químicas de degradação não são interrompidas, são apenas mais lentas. Desta forma a propagação de reações em processos autocatalíticos e difusão ou migração dos aditivos e dos produtos da degradação dentro da massa polimérica continuam, influenciando o processo de envelhecimento do material [40].

Podem ser observadas como efeitos de degradação: variações na cristalinidade, modificação morfológica e alterações na rede cristalina [65, 66, 67, 68, 69]. As mudanças ocorridas no material durante a degradação são geralmente avaliadas por medidas de diferença de cor, brilho, dureza, mudanças de massa, transmissão UV/Vis e propriedades mecânicas. O grau de degradação atingido dependerá da intensidade ao qual o material é exposto.

Segundo Ilišković et al, (1986) não há relação linear entre o tempo de irradiação e as mudanças ocorridas nas propriedades do PET exposto à luz UV [70]. Propriedades como tração, alongamento e viscosidades específicas diminuem, enquanto que a quantidade de grupos terminais carboxílicos aumenta [71]. Este fenômeno pode ser explicado pela formação de fina camada foto-oxidada do polímero, na superfície, que age como barreira à absorção de luz. Assim, a fotodegradação do PET ocorre, essencialmente, na superfície da amostra [71].

Durante o envelhecimento o material polimérico é exposto à radiação no comprimento de onda de 295 a 385nm (mais danosos aos materiais orgânicos). No PET, o principal grupo cromóforo apresenta absorção de radiação UV na faixa de 240-320 nm, ocorrendo forte absorção, próximo de 310 nm [70], ou seja, o PET possui alta absorção de ondas eletromagnéticas na região do ultravioleta. Sua fotodegradação pode ser observada por meio de parâmetros que utilizam índice de grupos carboxílicos como referência, além do conhecido fato de grupos terminais carboxílicos agirem como catalisadores na promoção de maiores degradações. Essas reações de degradação, promovidas pelos grupos terminais carboxílicos e propostas por Fehine et al (2004) são apresentados na FIGURA 23 [64].

O material exposto ao envelhecimento natural está susceptível à molécula do oxigênio, uma espécie química altamente reativa. Segundo o modelo de orbitais moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Desta forma, do ponto de vista



da reatividade química, o oxigênio comporta-se como um diradical. Tendo dois elétrons não compartilhados, ele reage espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio formando um radical peroxila [40]. A oxidação consiste em um processo de introdução de átomos de oxigênio na estrutura do material. A oxidação depende da estrutura química do polímero e de sua morfologia [62]. A cristalinidade é um fator determinante na possibilidade de ocorrência desta reação. Na medida em que as regiões cristalinas são impermeáveis ao oxigênio, a reação de oxidação fica restrita às regiões amorfas do polímero.

Na FIGURA 23 é esquematizada a reação de foto-oxidação proposto por Rabello et al (2002). Neste esquema, os radicais  $R$  podem ser gerados por reações tipo Norrish I. Em polímeros onde existam grupos carbonila na cadeia principal, este mecanismo vai conduzir a uma clivagem do grupo acila lateral, formando-se um radical polimérico e um radical acila [64].

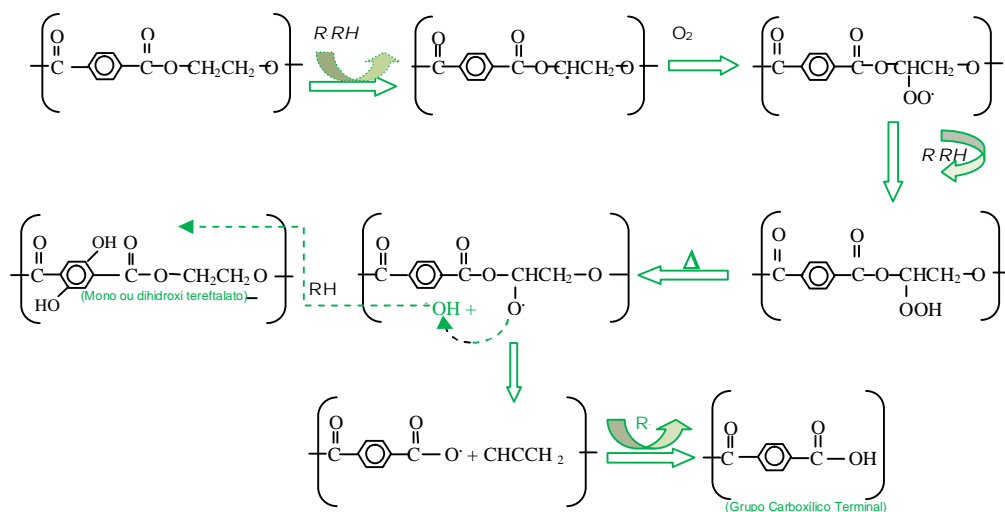


FIGURA 23- Reações foto-oxidativas do PET durante exposição à radiação UV.  
FONTE: [64].

As ligações éter são afetadas pela oxidação térmica, resultando na formação de radicais peróxidos, ( $OO\sim\sim\sim PET$ ) que são convertidos a grupos hidroperóxido através da abstração de hidrogênio do grupo éter (etapa de propagação). O hidroperóxido decompõe gerando radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), que substituem os hidrogênios do anel aromático, resultando na formação de compostos dihidroxilados.

Esses compostos conduzem à formação de estruturas tipo quinona incorporadas na cadeia do PET, sendo responsáveis pela rápida mudança de cor.

A degradação termo-oxidativa ocorre preferencialmente nas unidades de DEG, independente de ela estar em alta ou baixa concentração na matriz polimérica [6,10,72,73].

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

#### 4.1.1. Enzimas

Neste trabalho foi utilizada a enzima lipase (EC 3.1.1.3) de origem microbiana de *Candida Rugosa* (tipo VII), adquirida comercialmente da SIGMA, cujas características comerciais estão dispostas na TABELA 5.

| TABELA 5– Características da enzima comercial |               |                                         |
|-----------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------|
| Origem                                        | MW (Da)       | Atividade Máxima Declarada (U/g sólido) |
| Lipase Cândida Rugosa                         | 10.000-12.000 | 12067                                   |

FONTE: O AUTOR (2012)

#### 4.1.2. Substrato Têxtil

A fibra de poliéster utilizada para realização desta pesquisa foi gentilmente fornecido pela ANTEX, e segundo o fabricante tem as características relacionadas na TABELA 6.

| TABELA 6- Características da fibra |                   |
|------------------------------------|-------------------|
| <b>Composição</b>                  | <b>Referência</b> |
| 100% Poliéster                     | 167/48-1TR100     |

FONTE: O autor (2012)

#### 4.1.3. Corantes

Para realizar o tingimento das fibras tratadas e livres, utilizou-se corante disperso. O grupo reativo, nome comercial e fornecedor dos corantes estão dispostos na TABELA 7.

TABELA 7- Corantes utilizados no tingimento

| <b>Grupo Reativo</b>                                             | <b>Nome Comercial</b> | <b>Fornecedor</b> |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Trata-se de uma mistura/preparação                               | Azul T. BGE           | Huntsman          |
| 1-hidroxi-4-[[4-(metilsulfonil)oxi]fenil]amino]<br>antraquinona] | Viola T. BL           | Huntsman          |
| 1,8-Dihidroxi-4-nitro-5-(fenilamino) antraquinona                | Azul HL-B             | Huntsman          |

FONTE: O autor (2012)

#### 4.1.4. Produtos Auxiliares

Os demais reagentes utilizados durante a pesquisa, pureza e marca, estão dispostos na TABELA 8.

TABELA 8- Reagentes utilizados no trabalho experimental

| <b>Reagente</b>       | <b>Fórmula química</b>                         | <b>Marca</b> |
|-----------------------|------------------------------------------------|--------------|
| Hidróxido de Sódio    | NaOH                                           | Merck        |
| Biftalato de Potássio | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub>  | Synth        |
| Ácido Dioxicólico     | C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> | Sigma        |
| Glicerina             | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>   | Synth        |
| Sera lub M-66         | Éster de poliglicol e ácido graxo              | Boehme       |
| Sera gal P-PL         | Tensoativo poliglicol éteres                   | Boehme       |
| Tanasperse OLG        | Dispersante de Oligômero                       |              |

FONTE: O autor (2012)

## 4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Preparo das amostras

As fibras, título 167/48-1TR100, foram agrupadas em meadas, com massa de 5,00 g, por bobinadeira MARTE, FIGURA 24, e lavadas com água destilada, para a retirada de excessos oriundos dos processos de fiação.

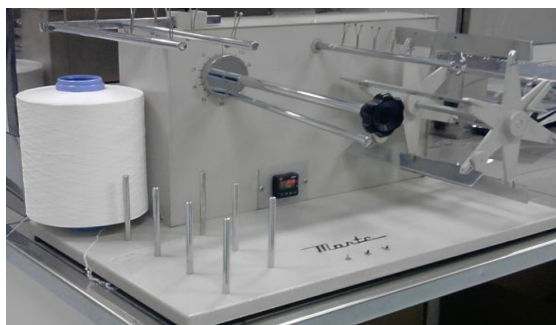


FIGURA 24- Imagem bobinadeira marca Marte.  
FONTE: O autor (2012)

### 4.2.2. Tratamento alcalino e enzimático

A hidrólise alcalina foi realizada com base nos estudos realizados por Silva (2002) (4). Para a obtenção do hidrolisado a amostra foi homogeneizada com solução de hidróxido de sódio, em concentração de 0 g/L, 150 g/L, 300 g/L e 450 g/L. A mesma foi realizada em reator de vidro, aberto de 250 ml, com agitação constante e a temperatura ambiente ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). O meio operacional permaneceu em contato durante 2 horas. Terminada a reação as fibras foram lavadas e acondicionadas por 24 h a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 65% de umidade.

O tratamento enzimático das fibras de poliéster foi realizado segundo condições de pH e temperatura ótimas, respectivamente 7,8 e  $37^{\circ}\text{C}$ , obtidas com base nos estudos realizados por Silva (2002) [4]. Para obtenção do hidrolisado, a

meada (FIGURA 25-a), foi homogeneizado com solução tampão correspondente ao pH desejado de 7,8 na concentração de 50 mM. O tratamento ocorreu em reator de vidro aberto de 250 ml (FIGURA 25-b) em banho térmico e com agitação constante. Para início da hidrólise foi adicionado enzima lipase na concentração de 10 mg/ml, realizado controle de pH, temperatura e tempo de reação. Transcorrido o tempo de 3 horas de reação, as enzimas foram inativadas termicamente por 15 minutos, em seguida lavadas e acondicionadas por 24 h a 20 °C e 65% de umidade.

Após tratamento, as fibras foram tingidas e o efluente gerado foi avaliado.

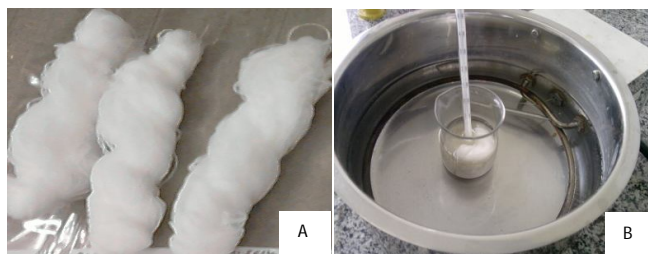


FIGURA 25- Imagens de: A) Meadas de poliéster. B) Tratamento enzimático.  
FONTE: O autor (2012)

#### 4.2.3. Tingimento das amostras tratadas

Após tratamentos, as amostras foram separadas em duas porções, sendo que o primeiro grupo foi reservado para a realização dos ensaios de caracterização da hidrólise e o segundo grupo enviado para tingimento.

Em função da massa de cada meada, foi adicionada solução padrão de corante com os devidos auxiliares: dispersantes, cuja função é auxiliar na redução do depósito do oligômero e melhorar a dispersão dos corantes, e equalizantes que promovem a adsorção uniforme do corante pela fibra e aumentam a afinidade do corante na solução. É importante salientar que o uso destes auxiliares não prejudica o rendimento do corante nem influencia sua solidez. Utilizou-se os reagentes comercialmente conhecidos como Seralub e SeraGal como auxiliares e Tanasperse como dispersante de oligômero. O banho foi realizado em meio ácido para evitar redução ou hidrólise do corante, e utilizou-se uma solução tampão para garantir a

estabilidade do pH durante todo o processo. Na TABELA 9, estão definidos os parâmetros de tingimento.

| TABELA 9- Parâmetros de tingimento |                   |
|------------------------------------|-------------------|
| <b>Substância</b>                  | <b>Parâmetros</b> |
| Corante Azul T. BGE                | 1:100 ml          |
| Corante Viola T. BL                | 1:100 ml          |
| Azul HL-B                          | 1:200 ml          |
| SeraGal                            | 1:100 ml          |
| Seralub                            | 1:100 ml          |
| Tanasperse                         | 1:10 ml           |
| Temperatura                        | 135 °C            |
| Pressão                            | 3,5 atm           |
| pH                                 | 4,5-5,5           |
| Tempo de Tingimento                | 2 horas           |
| Volume                             | 100 ml            |

FONTE: O autor (2012)

As amostras foram tingidas em máquina AHIBA (FIGURA 26-c), em conformidade com o padrão industrial, que estabelece a temperatura de operação em 135 °C e 3,5 atm, com duração de 120 min. Foi utilizada uma solução padrão de corante disperso, a fim de obter a coloração azul royal.



FIGURA 26- Imagem de: A) Corantes para solução de tingimento. B) Utensílios do AHIBA. C) AHIBA.  
FONTE: O autor (2012)

O processo de tingimento de poliéster à alta temperatura pode apresentar um tingimento disforme, necessitando de reprocesso. Para evitar o reprocesso, é utilizado aquecimento lento. Através do controle da temperatura é possível prolongar o tempo de fixação dos corantes, garantindo uma dispersão mais uniforme, devido à melhoria na difusão e migração do mesmo. Ao término do tingimento, o corante adsorvido superficialmente é retirado através de limpeza redutiva.

#### 4.3. ENVELHECIMENTO NATURAL

Após o tratamento e tingimento, as fibras foram tecidas em equipamento de tecelagem, em duplicata, formando malha têxtil (FIGURA 27-a). Uma delas foi exposta a radiação solar (FIGURA 27-b) durante quatro meses, e outra acondicionada em câmara de isolamento (FIGURA 27-c).



FIGURA 27- Imagens obtidas da: A) Malhas de poliéster. B) Câmara de envelhecimento natural. C) Câmara de isolamento.

FONTE: O autor (2012)

#### 4.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Na elaboração do trabalho, foram selecionados ensaios com o objetivo de comparar as fibras sem tratamento com as tratadas. Estes foram escolhidos com base nas normas nacionais e internacionais, considerando-se a viabilidade técnica e econômica.



A fim de obter parâmetros comparativos, foram executados ensaios mecânicos e físico-químicos para representar o efeito da hidrólise através dos tratamentos efetuados. As etapas de pesquisa e os respectivos ensaios de caracterização estão esquematizados na, FIGURA 28.

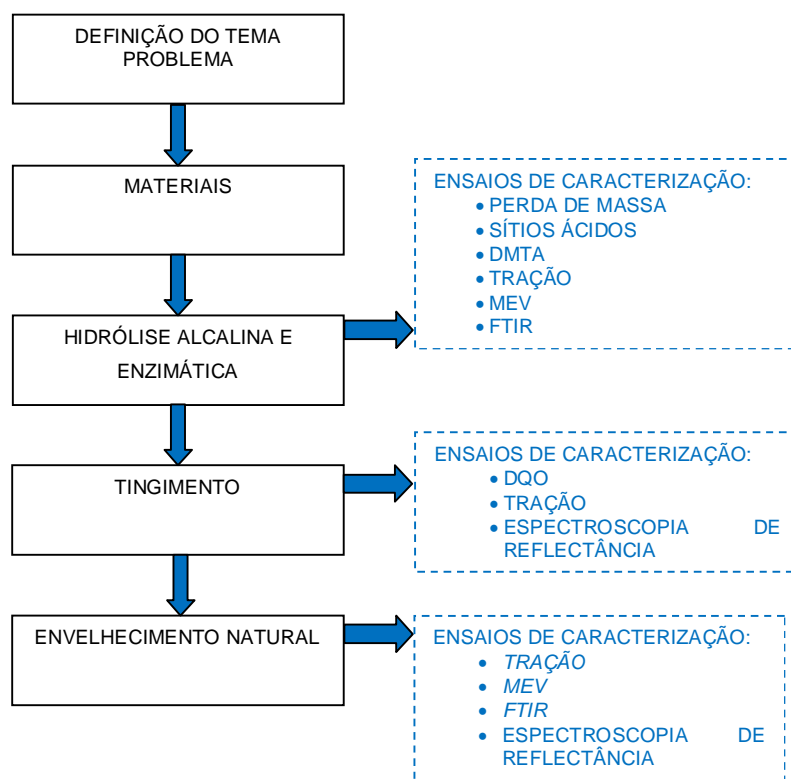


FIGURA 28- Etapas da pesquisa e métodos de caracterização.  
FONTE: O autor (2012)

Os ensaios para caracterização do material têxtil estão relacionados nos itens 4.4.1 à 4.4.8.

#### 4.4.1. Determinação da Perda de Massa

Esta variação foi obtida pesando-se as amostras antes e depois do tratamento alcalino e do enzimático, com o devido tempo de acondicionamento

(amostras secas por 4 horas a 105 °C e acondicionadas durante sete dias a 20 °C e 65% de umidade relativa), em balança analítica (FIGURA 29). O procedimento foi repetido até se obter massa constante entre pesagens (considerou-se como massa constante diferenças entre pesagens menores ou iguais a 5%).



FIGURA 29 - Imagem da balança analítica utilizada na pesagem das amostras.  
FONTE: [78].

#### 4.4.2. Determinação da Carga Orgânica do Efluente de Tingimento.

As determinações da demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas segundo a metodologia do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (64), na qual se recomenda a adição de 2 mL de amostra (filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  para DQO) e 2 mL de amostra bruta (sem nenhuma filtração para DQO) nos tubos de DQO, aos quais são adicionados sais de prata e mercúrio com dicromato de potássio. Os tubos são aquecidos por 2 h a 150 °C em reatores de DQO. Após o resfriamento dos tubos, realiza-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro ESPECTROQUANT NOVA 60 (FIGURA 30).

Empregando-se a curva de calibração feita com soluções de biftalato de potássio foi possível calcular o valor de DQO a partir das leituras de absorbância (branco e teste). As determinações deste parâmetro foram feitas em triplicata.



FIGURA 30- Imagem do espectrofotômetro- Análise de DQO.

FONTE: O autor (2012)

#### 4.4.3. Determinação dos Sítios Ácidos

O número de grupos ácido carboxílicos na superfície foi determinado por titulação com biftalato de potássio.

Para a determinação dos sítios ácidos 30,0 mg de fibras parcialmente hidrolisadas são misturadas a 2,00 mL de hidróxido de sódio ( $5,00 \times 10^{-2}$  mol/L) em tubo de ensaio e agitados por 30 minutos, FIGURA 31. Em seguida adiciona-se 25,0 mL de água destilada agitando-se por mais 3 minutos.



FIGURA 31- Imagem dos tubos de ensaio contendo as amostras usadas na determinação dos sítios ácidos por titulação.

FONTE: O autor (2012)

Uma alíquota de 10,0 mL é coletada e titulada com solução de biftalato de potássio  $1,50 \times 10^{-3}$  mol/L usando fenolftaleína como indicador, FIGURA 32.



FIGURA 32- Imagem da titulação com biftalato de potássio para determinação dos sítios ácidos.  
FONTE: O autor (2012)

A partir do volume de biftalato de potássio gasto na titulação é calculado o número de sítios ácidos presentes na superfície do PET em mmol de  $\text{COOH}^*/\text{g}_{\text{PET}}$ , conforme reação descrita na, FIGURA 33.

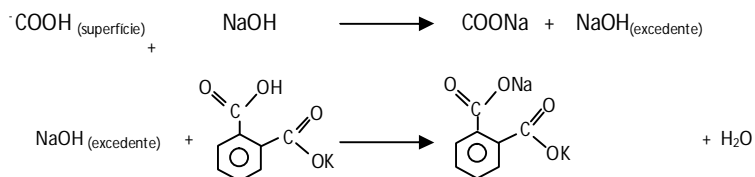


FIGURA 33- Representação esquemática da reação ocorrida na determinação dos sítios ácidos.  
FONTE: [74].

#### 4.4.4. Tração a Ruptura e alongação

Os ensaios mecânicos têm por objetivo avaliar as propriedades mecânicas do material polimérico. Dentre os diversos ensaios de caracterização mecânica normalizados, o presente trabalho deteve-se ao ensaio de tração a ruptura.

Os ensaios de tração e alongamento seguiram padrão estabelecido por norma ASTM D 882, onde cinco corpos de prova foram tracionados a 10 mm/min,

em equipamento INSTRON, modelo 4467 com cédula de carga 10 kg e  $L_0$  de 20 mm (FIGURA 34).

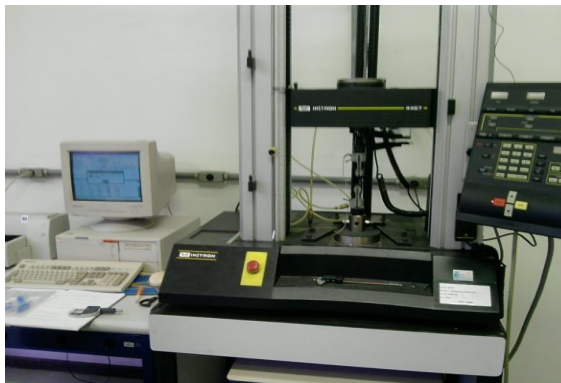


FIGURA 34- Imagem da máquina de tração universal.  
FONTE: O autor (2012)

#### 4.4.5. Espectroscopia de Reflectância

A avaliação quantitativa da correspondência de cor tem fundamentação nos critérios definidos pela Comissão Internacional em Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage - CIE*) segundo a qual, a diferença de cores pode ser expressa matematicamente pelo valor de  $\Delta E^*$  [75]. O aparelho utilizado para análise foi um espectrofotômetro DATACOLOR 110 (FIGURA 35). A faixa de comprimento de onda de atuação do equipamento é de 400-700 nm, com intervalo de medição de 10 nm, fonte de luz em flash xênon filtrada para iluminação D65, com reprodutividade de 0,05 Cielab  $\Delta E$  e repetitibilidade de 0,2  $\Delta E$ .



FIGURA 35- Imagem do espectrofotômetro.  
FONTE: O autor (2012)

A cor é um fenômeno físico determinado pela interpretação visual da combinação de reflexão e absorção da luz. Portanto varia com o tipo e quantidade de luz do ambiente, do ângulo com que a luz incide sobre o objeto, e da percepção visual do observador. A avaliação das mudanças ocorridas na cor pode ser registrada através da espectroscopia que fornece dados matemáticos precisos e qualquer mudança na reflexão da luz irá alterar o resultado da leitura [76]. Os equipamentos para seleção de cores normalmente expressam os resultados por meio do sistema Cielab [77], o qual é um modelo de cor padrão usado para descrever todas as cores visíveis, usando três coordenadas básicas ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ). Onde  $L^*$  representa a luminosidade da cor,  $a^*$  representa a cor verde ( $a^*$  negativo) a vermelho ( $a^*$  positivo) e  $b^*$  representa a cor azul ( $b^*$  negativo) a amarelo ( $b^*$  positivo) (FIGURA 36).

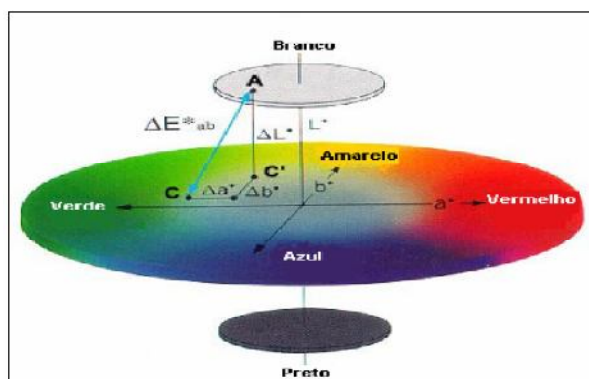


FIGURA 36- Representação esquemática do diagrama CIELAB.  
Fonte: [28].

#### 4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram metalizadas com recobrimento da superfície com ouro por pulverização catódica. As micrografias foram realizadas em equipamento PHILIPS modelo XL30, com magnificações de 50X e 500X e tensão de aceleração de 10kV (FIGURA 37).



FIGURA 37- Imagem do microscópio eletrônico de varredura.  
FONTE: [78].

#### 4.4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho - FTIR

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi conduzida utilizando o equipamento BRUKER, modelo VERTEX 70, operando no modo reflectância - ATR seleneto de zinco (ATR single), na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 64 scans/min e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A técnica refletor de KBr estendido, com fonte de infravermelho MIR - Globar, detector RT- DLaTGS, velocidade de varredura 10 kHz e função de apodização da FT (transformada de Fourier) BLACKMAN-HARRIS 3 - TERM.

#### 4.4.8. Análise Termodinâmica Mecânica - DMTA

A análise termodinâmico-mecânica foi conduzida utilizando o equipamento DMTA 242 NETZSCH no modo tração. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 200 °C em atmosfera de nitrogênio, com frequência de força dinâmica de 50 Hz e taxa de aquecimento do forno de 3 °C/min .



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. PERDA DE MASSA

Foram realizadas medidas da variação de massa das fibras para observar o efeito dos tratamentos. A hidrólise ocasiona quebra das ligações, possibilitando a remoção de partes da cadeia polimérica.

Pode-se observar na TABELA 10, que à medida que a concentração de NaOH aumenta, ocorre um aumento considerável na perda de massa, evidenciando a ocorrência de reação. Na hidrólise alcalina, ocorre quebra da cadeia e formação de ácido tereftálico (AT), o qual é solubilizado na forma de tereftalato  $TA^{2-}(aq)$  permanecendo no meio aquoso. Essa quebra da cadeia com geração de tereftalato justifica a variação de massa das amostras.

TABELA 10- Resultados de perda de massa do tratamento alcalino

| Concentração (g/L) | Perda de massa (%) |
|--------------------|--------------------|
| NaOH               |                    |
| 0                  | 0,00               |
| 150                | 1,00               |
| 300                | 4,39               |
| 450                | 24,20              |

FONTE: O autor (2012)

Na TABELA 11 consta o resultado da avaliação após o tratamento com lipase. A lipase catalisa a reação de hidrólise facilitando a interação do grupo éster com a água, gerando um grupo ácido carboxílico e álcool. De acordo com os dados, o tratamento não provocou redução significativa de massa quanto o tratamento alcalino. Esse fato pode ser indicio da pouca eficiência deste método ou da menor agressividade sobre a amostra.

| TABELA 11- Resultado de perda de massa do tratamento enzimático |                |
|-----------------------------------------------------------------|----------------|
| Concentração                                                    | Perda de massa |
| (g/L)                                                           | (%)            |
| 10                                                              | 0,06           |

FONTE: O autor (2012)

## 5.2.DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Na TABELA 12 estão relacionados os valores referentes à análise de DQO realizada para o efluente oriundo do tingimento.

| TABELA 12- Análise de DQO das fibras tratadas |                   |                  |
|-----------------------------------------------|-------------------|------------------|
| <b>Amostra</b>                                | <b>DQO(mg/ml)</b> | <b>Redução %</b> |
| Alcalino 0 g/L                                | 5031              | Padrão           |
| Alcalino 150 g/L                              | 4863              | 3,34             |
| Alcalino 300 g/L                              | 4569              | 9,18             |
| Alcalino 450 g/L                              | 4731              | 5,96             |
| Enzimático 10 g/L                             | 4734              | 5,90             |

FONTE: O autor (2012)

Com base nos dados referenciados na TABELA 12 pode-se observar que o tratamento enzimático apresentou diminuição de 5,90% da carga orgânica do efluente, sendo esse valor bastante representativo quando relacionado o tempo de retenção do efluente no tratamento biológico.

Da mesma maneira, o tratamento alcalino com concentração de 450 g/L foi a concentração com redução mais próxima da observada no tratamento enzimático. No entanto, as fibras após tratamento apresentaram baixa resistência à tração na texturização evidenciando variações morfológicas. Desta forma, a concentração de 300 g/L foi designada como concentração ótima no que se refere ao tratamento alcalino [4].

Após a determinação da concentração ótima de hidróxido de sódio, foi

realizada análise do tempo de tratamento, por intervalos de 30 min até 120 min, com objetivo de verificar a eficiência relacionada ao tempo ótimo. Na TABELA 13 estão dispostos os tempos de tratamento, os respectivos DQO do efluente gerado e o percentual redutivo em função da amostra padrão sem tratamento.

TABELA 13- Geração de carga orgânica referente ao tratamento alcalino, concentração ótima variando o tempo de tratamento

| Tempo   | DQO ( <i>mg/ml</i> ) | Redução % |
|---------|----------------------|-----------|
| LIVRE   | 5031                 | PADRÃO    |
| 30 min  | 4856                 | 3,48      |
| 60 min  | 4808                 | 4,43      |
| 90 min  | 4640                 | 7,77      |
| 120 min | 4638                 | 7,81      |

FONTE: O autor (2012)

O tempo de tratamento proporciona variações consideráveis na carga orgânica do efluente gerado. Considerando que o tratamento alcalino foi realizado a temperatura ambiente, e com agitação constante, 30 minutos na diminuição do tempo de tratamento representa economia de energia. A redução do DQO em um tratamento de 90 minutos é maior que os tempos de 30 e 60 min, e em comparação ao tratamento de 120 minutos é 0,51%, menos representativo. Portanto o tempo ótimo, para o tratamento alcalino é de 90 minutos.

### 5.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA MECÂNICA

Na FIGURA 38 observam-se as curvas de DMTA de fibras de politereftalato de etileno. Esta análise fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, por meio da análise de duas componentes: a contribuição viscosa e a elástica [79]. A temperatura de transição vítrea do PET abrange uma ampla faixa (67-140 °C), sendo esta dependente da pureza, do grau de cristalinidade e do método de determinação. Para o PET amorfo, a  $T_g$  aumenta com o aumento da

cristalinidade. A transição vítrea observada pelo módulo de perda está próximo a 140 °C. Este valor elevado deve-se ao alto grau de cristalinidade e orientação do material [80].

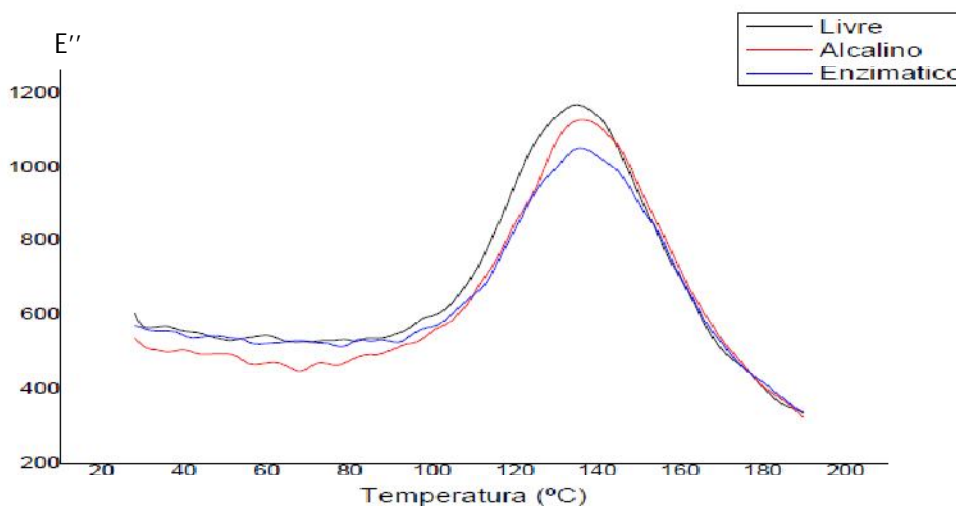


FIGURA 38- Curvas de variação do módulo de perdas (E'') com a temperatura.  
FONTE: O autor (2012)

Nota-se, TABELA 14, que não ocorreu alteração significativa da temperatura de transição com os tratamentos realizados.

TABELA 14- Resultados da variação da temperatura vítrea

| Amostra      | Temperatura (°C) |
|--------------|------------------|
| 1-Livre      | 144,70           |
| 2-Alcalino   | 147,98           |
| 3-Enzimático | 146,32           |

FONTE: O autor (2012)

#### 5.4.DETERMINAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS POR TITULOMETRIA

Os sítios ácidos, foram obtidos adicionando NaOH em excesso, nas amostras de fibra tratadas, e o sobrenadante foi contra-titulado com biftalato de potássio. A identificação destes sítios comprova a hidrólise, porém todas as fibras de poliéster contêm grupos carboxílicos (COOH) e hidroxila (OH) terminais, em quantidades variáveis, decorrente da reação de policondensação e das condições de armazenamento do polímero fundido ou na forma de fibra. A TABELA 15 apresenta a quantidade de grupamentos carboxílicos na fibra livre de tratamento e tratada, e o aumento de sítios ocasionado pela hidrólise superficial.

| TABELA 15- Resultados da determinação dos sítios ácidos |                        |                  |             |
|---------------------------------------------------------|------------------------|------------------|-------------|
| Amostra                                                 | Sítios ácidos (mmol/g) | Aumento (mmol/g) | Aumento (%) |
| Livre                                                   | 0,148                  | -                | -           |
| Alcalino                                                | 0,177                  | 0,029            | 19,59       |
| Enzimático                                              | 0,200                  | 0,052            | 35,13       |

FONTE: O autor (2012)

Através dos dados dispostos na TABELA 15 foi possível confirmar um aumento de 19,6% de sítios ácidos após tratamento alcalino e 35,1% após tratamento enzimático.

#### 5.5. ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

Os materiais utilizados na confecção têxtil devem possuir algumas características mecânicas iniciais para que suportem a tração durante tecelagem de tecidos. Materiais muito duros e com pouca alongação comprometem a propriedade dos tecidos originados [81].

Os tratamentos proporcionam alteração na estrutura da fibra, identificado pela perda de massa, aumento da presença de sítios ácidos e melhorias no

tingimento, portanto é possível a ocorrência de variações significativas da resistência mecânica.

Na FIGURA 39 estão dispostos os dados referenciais do ensaio de tração da fibra tratada com hidróxido de sódio 300 g/L e com enzima lipase.

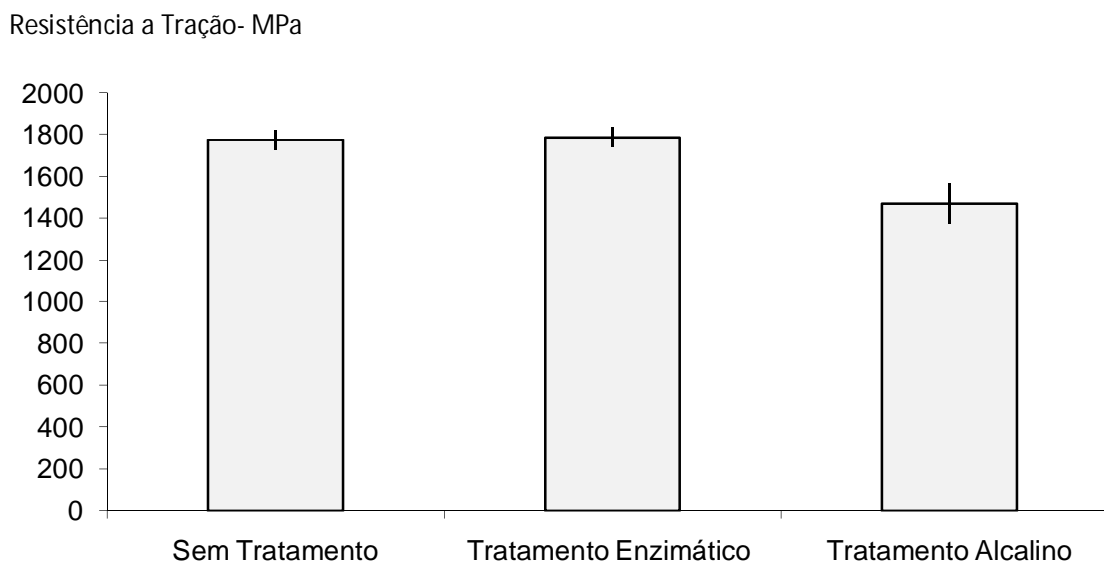


FIGURA 39- Variação da resistência mecânica com os tratamentos alcalino e enzimático.  
FONTE: O autor (2012)

Os resultados mostram que a maior variação foi obtida com o tratamento alcalino, indicando maior agressividade do mesmo, os dados que correspondem aos obtidos na análise de perda de massa. Há uma diminuição de aproximadamente 17% da resistência da fibra após tratamento alcalino, sendo que o tratamento enzimático não confere variações significativas na resistência da fibra. A variação numérica da resistência a tração das fibras, está relacionada na TABELA 16.

TABELA 16- Variação da resistência mecânica nas fibras tratadas

| Tratamento | Variação com relação á fibra padrão |
|------------|-------------------------------------|
| Alcalino   | 17,2 ± 3,09%                        |
| Enzimático | 0,65 ± 0,04%                        |

FONTE: O autor (2012)

Na FIGURA 40, estão dispostos os dados do ensaio de tração da fibra tratada com hidróxido de sódio 300 g/L e enzima lipase em comparação com a fibra livre, após tingimento. No tingimento por esgotamento acontece com variação de temperatura o que pode comprometer as características mecânicas tanto da fibra livre como das fibras tratadas.

Resistência a Tração- MPa

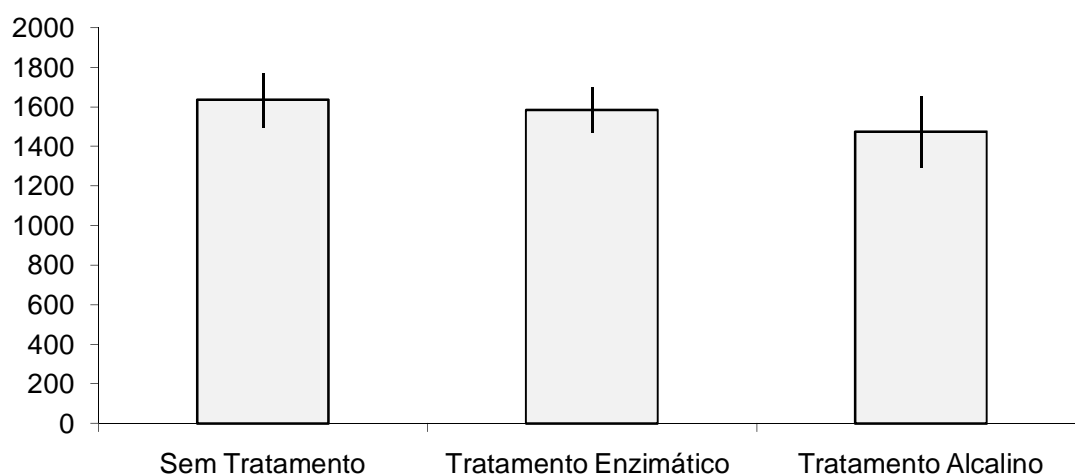


FIGURA 40- Variação da resistência mecânica das fibras tratadas e tingidas.

FONTE: O autor (2012)

A distinção entre os tratamentos diminuiu significativamente conforme pode ser constatado na TABELA 17. As fibras com tratamento alcalino após tingimento (temperatura de 130 °C) apresentam variação menor da resistência mecânica para o tratamento alcalino, sendo de aproximadamente 9,80%, e o tratamento enzimático aumentou variação para, aproximadamente, 3%.

TABELA 17- Variação da resistência a tração das fibras tratadas e tingidas

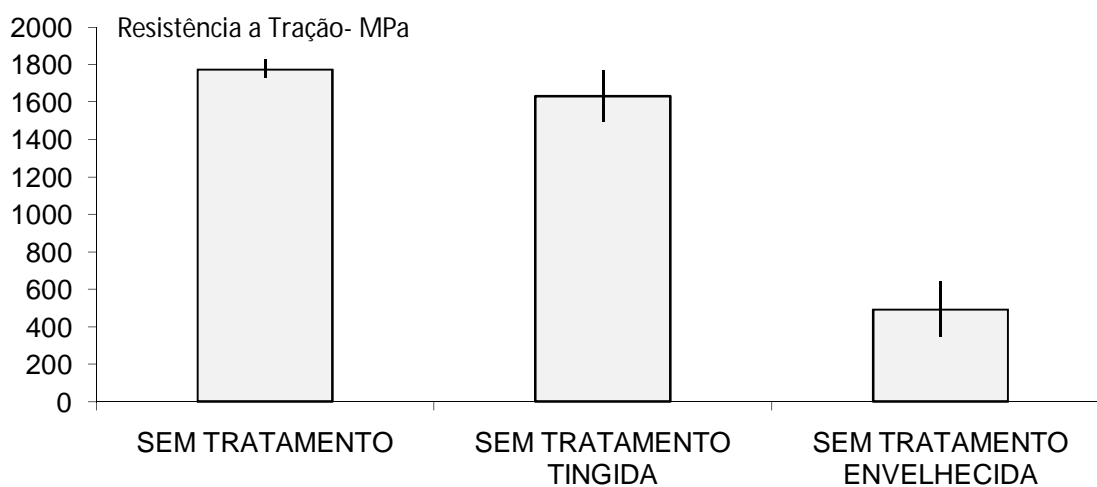
| TRATAMENTO | VARIAÇÃO À FIBRA PADRÃO |
|------------|-------------------------|
| ALCALINO   | $9,80 \pm 3,60\%$       |
| ENZIMÁTICO | $3,15 \pm 0,89\%$       |

FONTE: O autor (2012)

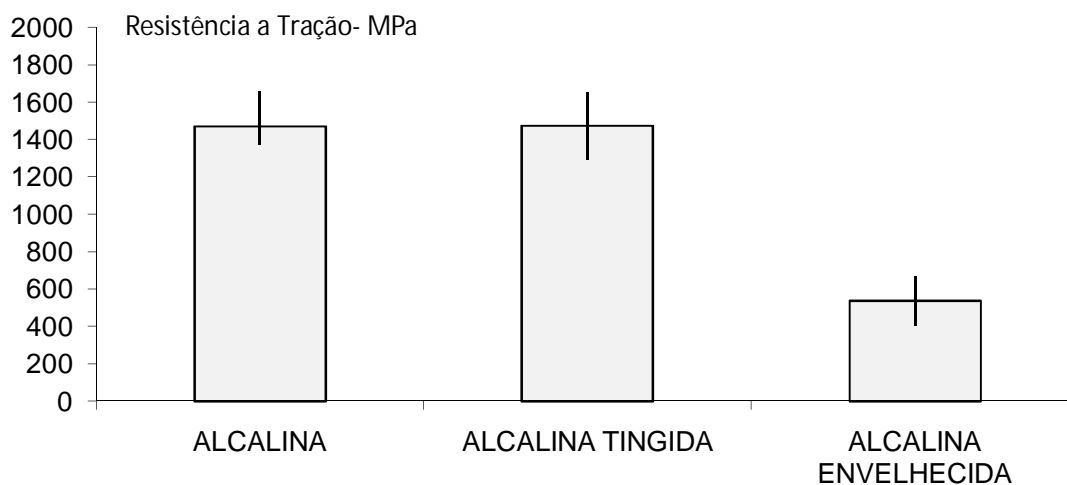
Na, FIGURA 41 está representada o ensaio de tração das fibras, relacionando a evolução da perda de resistência durante o tratamento, tingimento e envelhecimento das fibras livres, tratadas com hidróxido de sódio e tratadas com enzima lipase.

Após o envelhecimento, as fibras tratadas com hidróxido de sódio apresentam melhores características de resistência à tração. Isso pode ser justificado pela grande quantidade de sítios ácidos formados durante a hidrólise enzimática que, durante o envelhecimento, agem como catalisadores, atuando na promoção de degradações mais intensas. A maior perda de massa ocasionada pelo tratamento alcalino limitou a presença destes grupos ácidos.

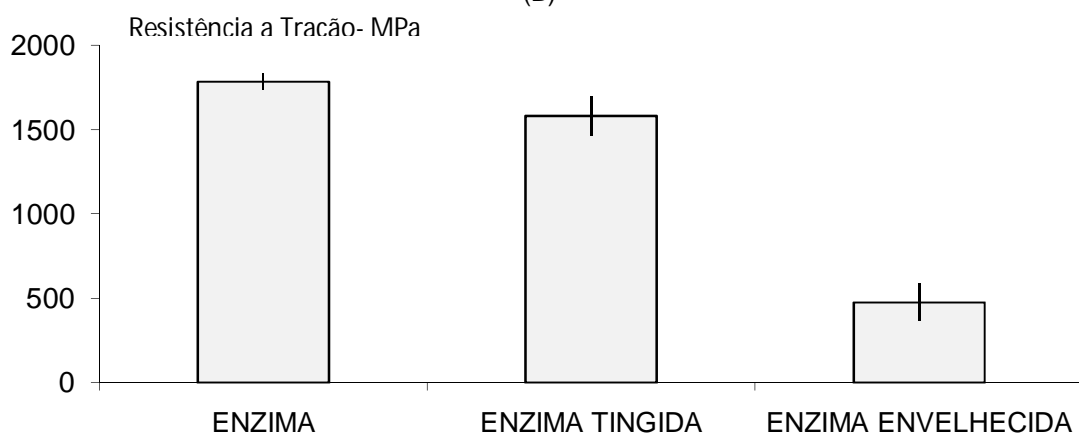




(A)



(B)



(C)

FIGURA 41- Variação da resistência mecânica das fibras. A) Livre de tratamento. B) Tratamento alcalino. C) Tratamento enzimático.

FONTE: O autor (2012)

A variação da tração relativa entre as fibras envelhecidas tratadas e a fibra livre está disposta na TABELA 18.

TABELA 18- Variação da resistência mecânica das fibras tratadas e envelhecidas

| Tratamento | Variação com relação á fibra padrão envelhecida |
|------------|-------------------------------------------------|
| Alcalino   | 8,4 ±4,2% maior                                 |
| Enzimático | 7,5±1,4% menor                                  |

FONTE: O autor (2012)

Com base nos dados dispostos na TABELA 18 as fibras com tratamento alcalino apresentaram-se mais resistentes, após envelhecimento, sendo, aproximadamente, 8% melhores que as fibras sem tratamento.

## 5.6. ENSAIOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na FIGURA 42, estão apresentada as micrografias eletrônicas de verredura das amostras livres, onde se observou uma superfície lisa, sem trincas, apenas com sujidades, eventuais deformações pontuais formadas durante o processamento, pela liberação de gases e alguns riscos, decorrente do processamento.

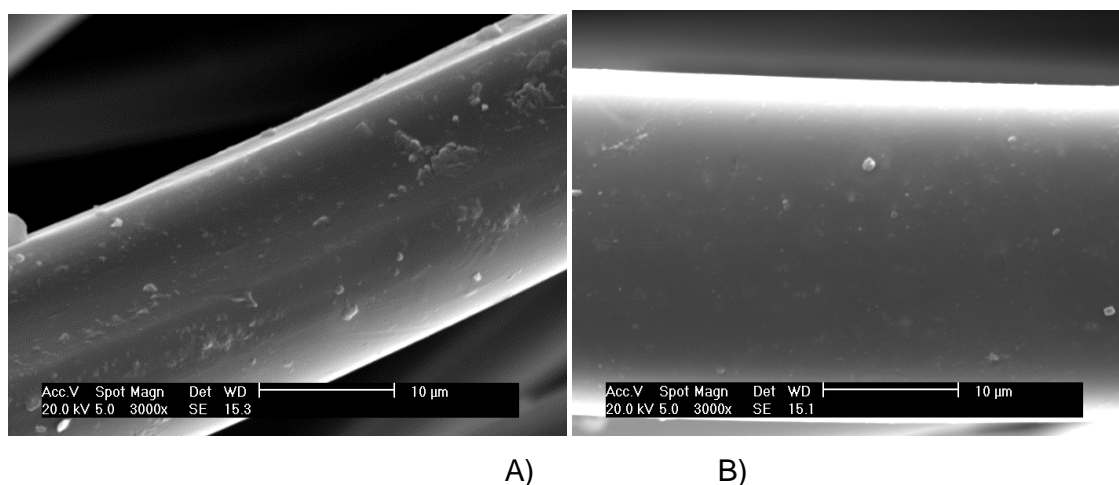


FIGURA 42- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster livre. A) Deformação e sujidades. B) Sujidades.

FONTE: O autor (2012)

Visualizando as micrografias das amostras tratadas com hidróxido de sódio e lipase, FIGURA 43 e FIGURA 44, observou-se sujidades e incrustações provenientes do manuseio. As amostras tratadas com hidróxido de sódio apresentam um maior número de trincas e deformações lineares, as quais representam à alta agressividade do tratamento, justificando a menor resistência a tração que apresentaram. Estas marcas superficiais podem dar início a micro-trincas e causar fratura prematura dos filamentos, reduzindo a qualidade do material confeccionado.

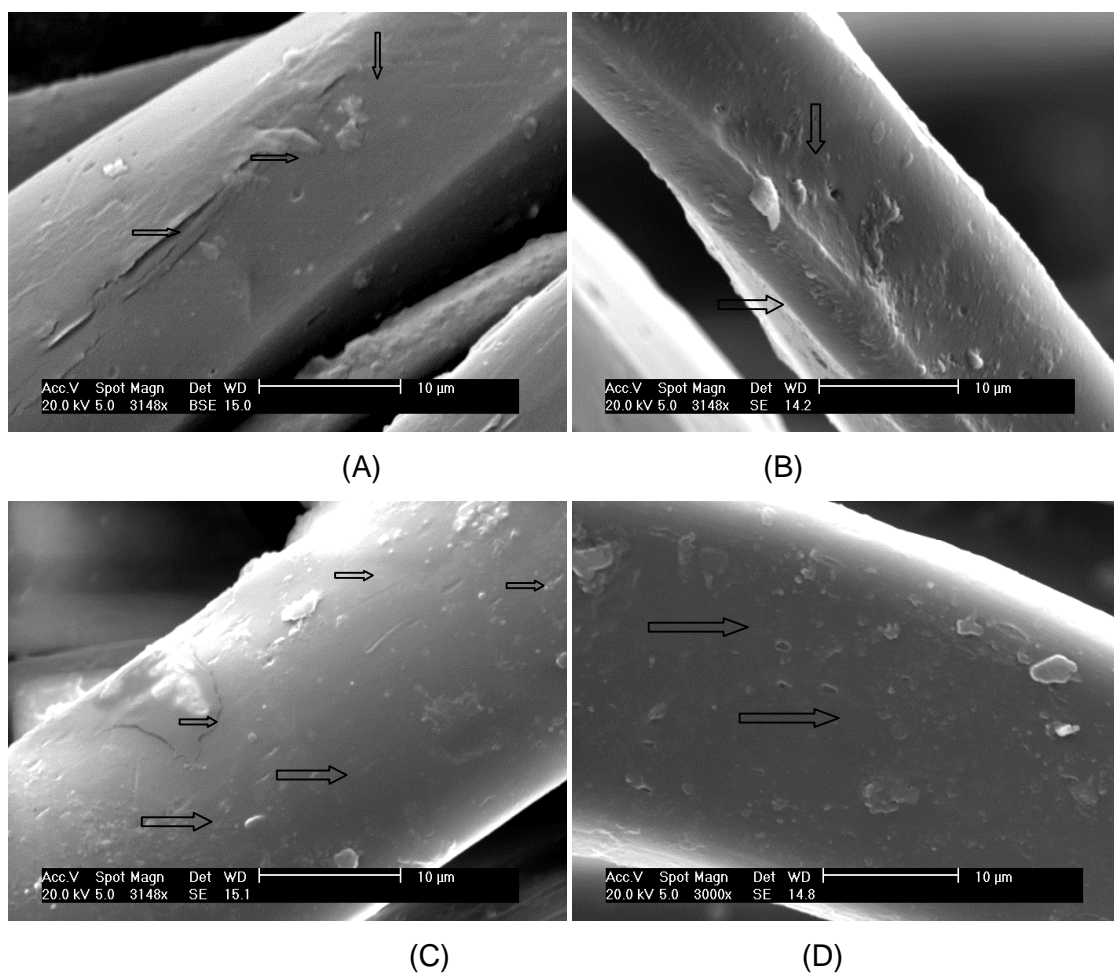


FIGURA 43- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster após tratamento alcalino onde pode ser observado: A) Fissuras longitudinais. B) Deformações pontuais. C) Deformação e sujidades. D) Deformação.

FONTE: O autor (2012)

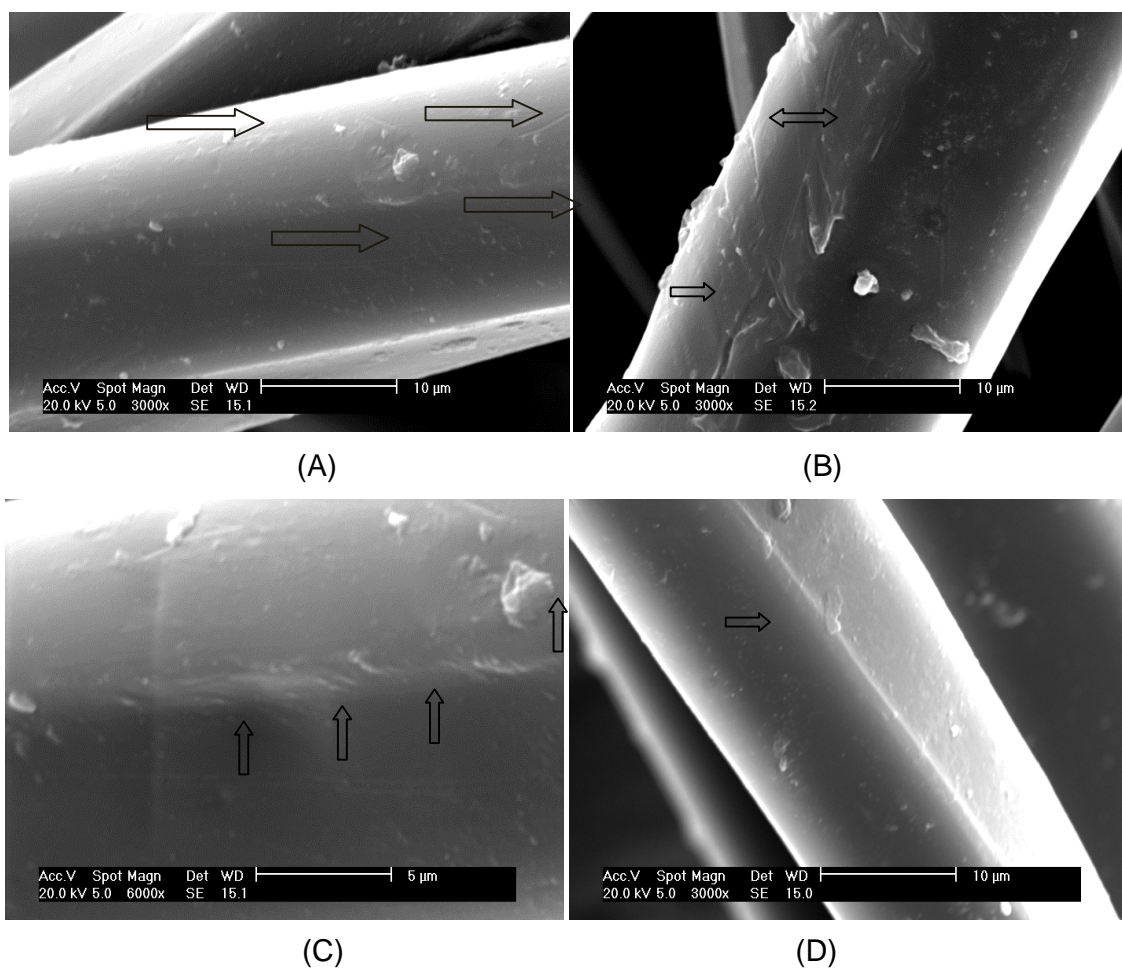


FIGURA 44- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster após tratamento enzimático onde pode ser observado: A) Deformações e sujidades. B) Fissuras. C) Deformação e sujidades. D) Deformações pontuais.  
FONTE: O autor (2012)

Na FIGURA 45 constam os perfis das fibras de poliéster com tratamento alcalino após envelhecimento natural. Nestas imagens foi possível, identificar variações nas características superficiais da fibra em decorrência da presença de microestruturas, bastante distribuídas, e deformações pontuais, caracterizando um desgaste dos filamentos.

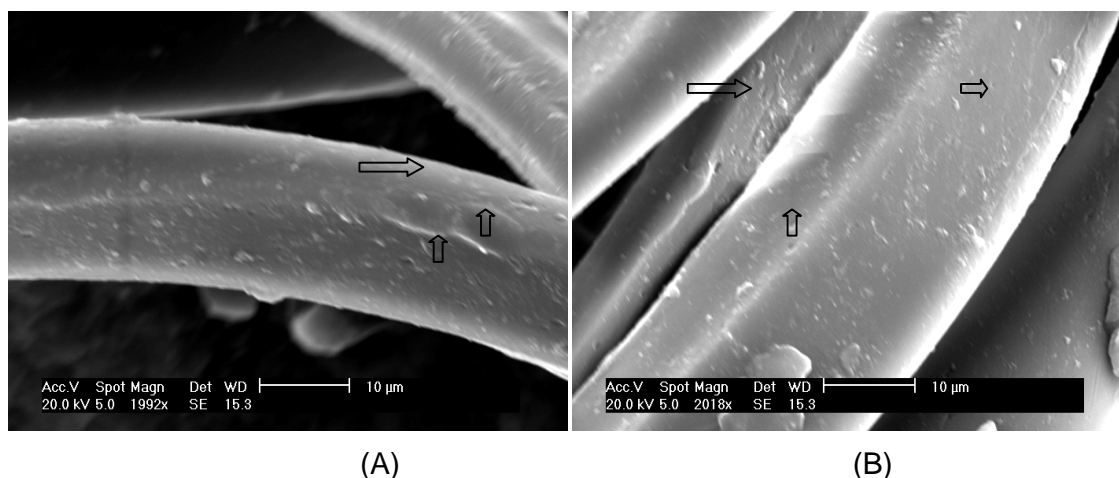


FIGURA 45- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster - Tratamento alcalino, após envelhecimento natural. A) Deformações e sujidades. B) Deformações.  
FONTE: O autor (2012)

Na FIGURA 46 consta o perfil da fibra tratada com lipase após envelhecimento natural, na qual foi possível identificar a intensificação da presença de manchas superficiais, o que indica deformação plástica. Há uma variação nas características superficiais da fibra com da presença de manchas distribuídas e deformações pontuais.

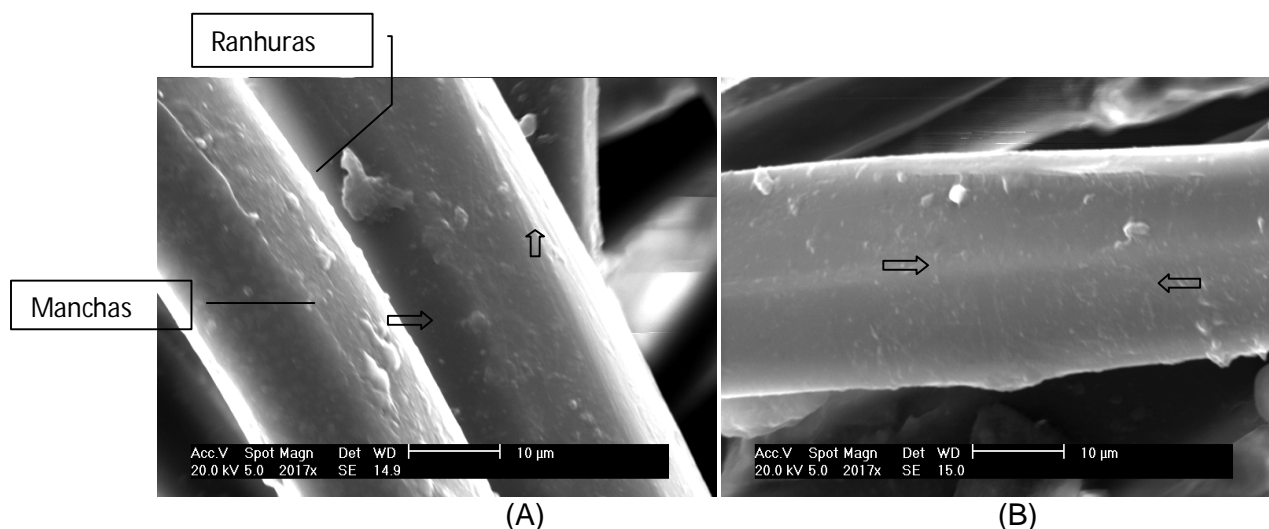


FIGURA 46- Imagem obtida por MEV da superfície da fibra de poliéster - tratamento enzimático, após envelhecimento natural: A) Manchas e ranhuras. B) Deformações e sujidades.  
FONTE: O autor (2012)

Quando exposto a radiação o PET pode sofrer degradação por fotólise, a qual envolve cisão de cadeia, resultando na formação de produtos gasosos como CO e CO<sub>2</sub> [46] (FIGURA 47). O grau de degradação atingido dependerá da intensidade ao qual o material é exposto à luz ultravioleta. Irradiações de alta energia geram transformações no seio da estrutura, enquanto que em menor intensidade a deterioração ocorre somente na superfície. Essa quebra justifica as deformações pontuais presentes na superfície da fibra.

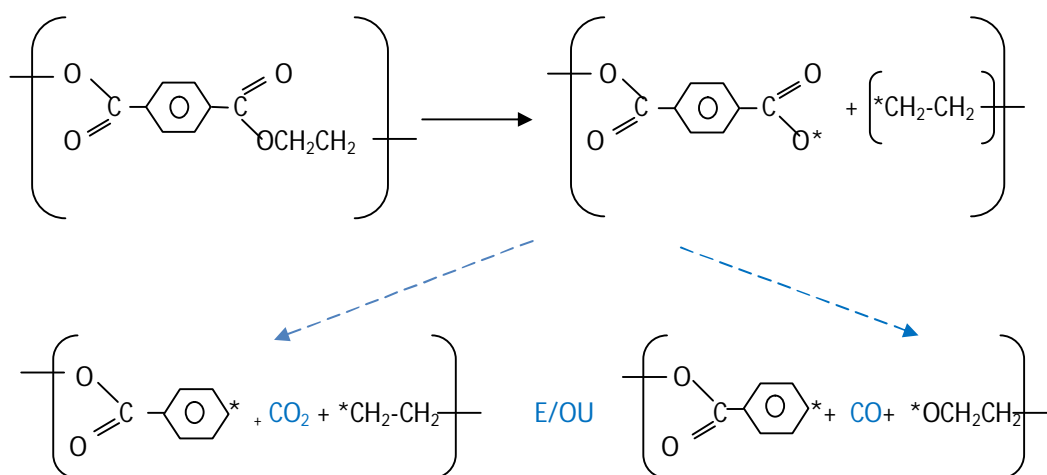


FIGURA 47- Representação esquemática da fotólise.  
FONTE: O autor (2012)



## 5.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para caracterização do material polimérico, aplicada na determinação das variadas espécies moleculares que compõem a fibra de poliéster [81]. Esta foi baseada na observação de frequências (proporcionando uma análise qualitativa identificando o tipo de ligação química), e intensidade (análise quantitativa medindo a concentração da ligação química) de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra [82].

O espectro da FIGURA 48, apresenta os picos característicos associados à fibra de poliéster, sendo observada a banda de absorção referente à vibração de estiramento simétrico de ligações C-H ( $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) e bandas típicas oriundas de uma variedade de ligações do grupo hidroxila, grupo OH ( $3200\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ ) [83].

Nas fibras, as terminações das cadeias consistem principalmente de grupos ácidos carboxílicos (grupo OH ligado à carbonila) e ésteres hidroxílicos (grupo OH ligado à cadeia alifática, o grupo etileno), sendo que esses grupos contribuem para a vibração correspondente aos grupos OH em torno de  $3430\text{ cm}^{-1}$  [84].

Em aproximadamente  $1090\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ , a banda associada ao modo de vibração de estiramento de ligações C–O. A absorção em torno de  $1730\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a vibrações do grupo carbonila de éster [64]. Esta banda, por vezes, pode apresentar-se alargada, e três bandas podem ser vistas, como relatado por Edge et al. (1996) [84].

Bandas em  $1093$  e  $1243\text{ cm}^{-1}$ , têm associação ao grupo tereftalato ( $\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO}$ ). A absorção em torno de  $712\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à interação de grupos éster polar e anéis de benzeno, característica do espectro do PET.

Na TABELA 19 estão referenciadas as absorções na região do infravermelho mais comumente identificadas para o poli(tereftalato de etileno).



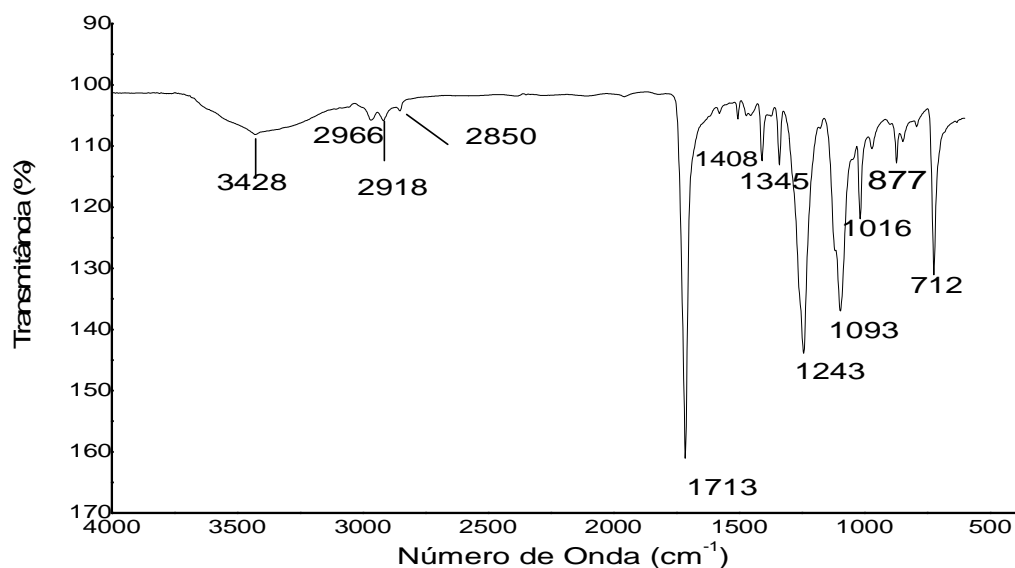


FIGURA 48- Espectros de FTIR para fibras de poliéster.  
FONTE: O autor (2012)

TABELA 19- Atribuições de bandas de absorção no infravermelho para o PET

| Atribuição                                                                                          | Sinal ( $\text{cm}^{-1}$ )       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| • Estiramento dos grupamentos hidroperóxidos e – OH <sup>[84]</sup>                                 | 3200-3600                        |
| • Estiramento Simétrico de CH                                                                       | 2850-3000                        |
| • Anidridos <sup>[64]</sup>                                                                         | 1790-1820                        |
| • Estiramento C=O (carbonila) de grupo éster <sup>[84]</sup>                                        | 1730                             |
| • Estiramento C=O(carbonila) de grupos ácidos carboxílicos                                          | 1728-1712                        |
| • Grupos carboxílicos insaturados <sup>[84]</sup>                                                   | <1700                            |
| • Conjugados arila-carbonila. <sup>[64]</sup>                                                       | 1680-1700                        |
| • Benzofenonas ou quinonas <sup>[64]</sup>                                                          | 1600-1690                        |
| • Vibrações interplanares do anel aromático <sup>[64]</sup>                                         | 1600                             |
| • Vibração esqueleto aromático com estiramento C=C <sup>[84]</sup>                                  | 1580-1504/1410-10                |
| • Estiramento do grupo C-O deformação do grupo O-H <sup>[64]</sup> .                                | 1453-1386,1320-1211<br>e 950-900 |
| • Deformação Angular tipo flexão de CH <sub>2</sub> <sup>[84]</sup>                                 | 1339                             |
| • Vibrações de dois hidrogênios aromáticos adjacentes em compostos p-substituídos <sup>[64]</sup> . | 795-845, 1800-2000               |
| • Anéis aromáticos 1,2,4,5:Tetra substituídos <sup>[64]</sup>                                       | 860-900                          |

FONTE: O autor (2012)

### 5.7.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier para fibras tratadas

As medidas realizadas por infravermelho são influenciadas pela área da amostra, pelo ângulo de contato com o feixe de luz e espessura da amostra. Desta maneira fica difícil obter comparações quantitativas absolutas para uma dada absorção [64].

Para verificar a hidrólise do PET, poderiam ser usados os picos característicos localizados em  $3428\text{ cm}^{-1}$  (atribuído a grupos hidroxila, OH, indiretamente medida da quantidade de ácido carboxílico, -COOH),  $3290\text{ cm}^{-1}$  (atribuído à vibração da ligação O-H do grupo -COOH) e  $1730\text{ cm}^{-1}$  (atribuído à vibração de carbonila associada a grupo carboxílico).

Embora existam evidências de tais bandas no poliéster, mudanças na estrutura não podem ser obtidas através da análise relacionada à banda atribuída a grupos hidroxila, pois a técnica utilizada para a preparação da amostra contribui para a formação do grupo OH decorrente da umidade absorvida pelo seleneto de zinco. Deve ser considerado, também que a amostra absorve água e, portanto, a avaliação da região de referência em COOH em  $1700\text{ cm}^{-1}$  é mais adequada.

A FIGURA 49 apresenta os espectros de FTIR das amostras tratadas e representa as variações da banda características do polímero, sendo possível perceber que a variação na intensidade das bandas variou de um tratamento para outro quando em comparação com a amostra livre, que pode ter sido causadas pela diferença de contato com o cristal do ATR.

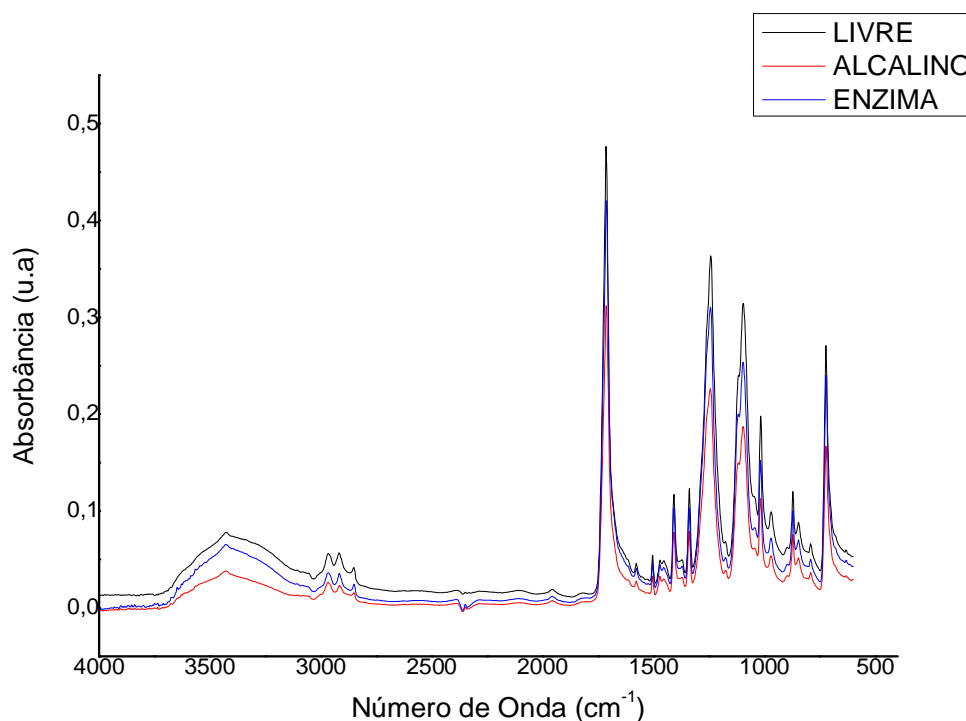


FIGURA 49- Espectros de FTIR acompanhando a evolução após tratamento.  
 FONTE: O autor (2012)

Avaliou-se comportamento da carbonila formada durante os tratamentos, como referência para constatação da reação de hidrólise, sendo feito ajuste de curvas por meio de Lorentzianas com auxílio do software Origin pro 7.5, (FIGURA 50) para cada espectro, a fim de verificar identificar os grupos carbonila presentes.

A região entre 1800 a 1600 cm<sup>-1</sup> foi dividida em três bandas correspondentes às carbonilas do tipo ácido carboxílico (1680 cm<sup>-1</sup>), éster (1713 cm<sup>-1</sup>) e benzanona (1727 cm<sup>-1</sup>), conforme representado na FIGURA 50, sendo a primeira referente às terminações das cadeias poliméricas que podem ter sido intensificadas após as reações de hidrólise, a segunda, característica do material e a terceira referente, a aditivos absorvedores UV (hidroxi-fenil-triazina).

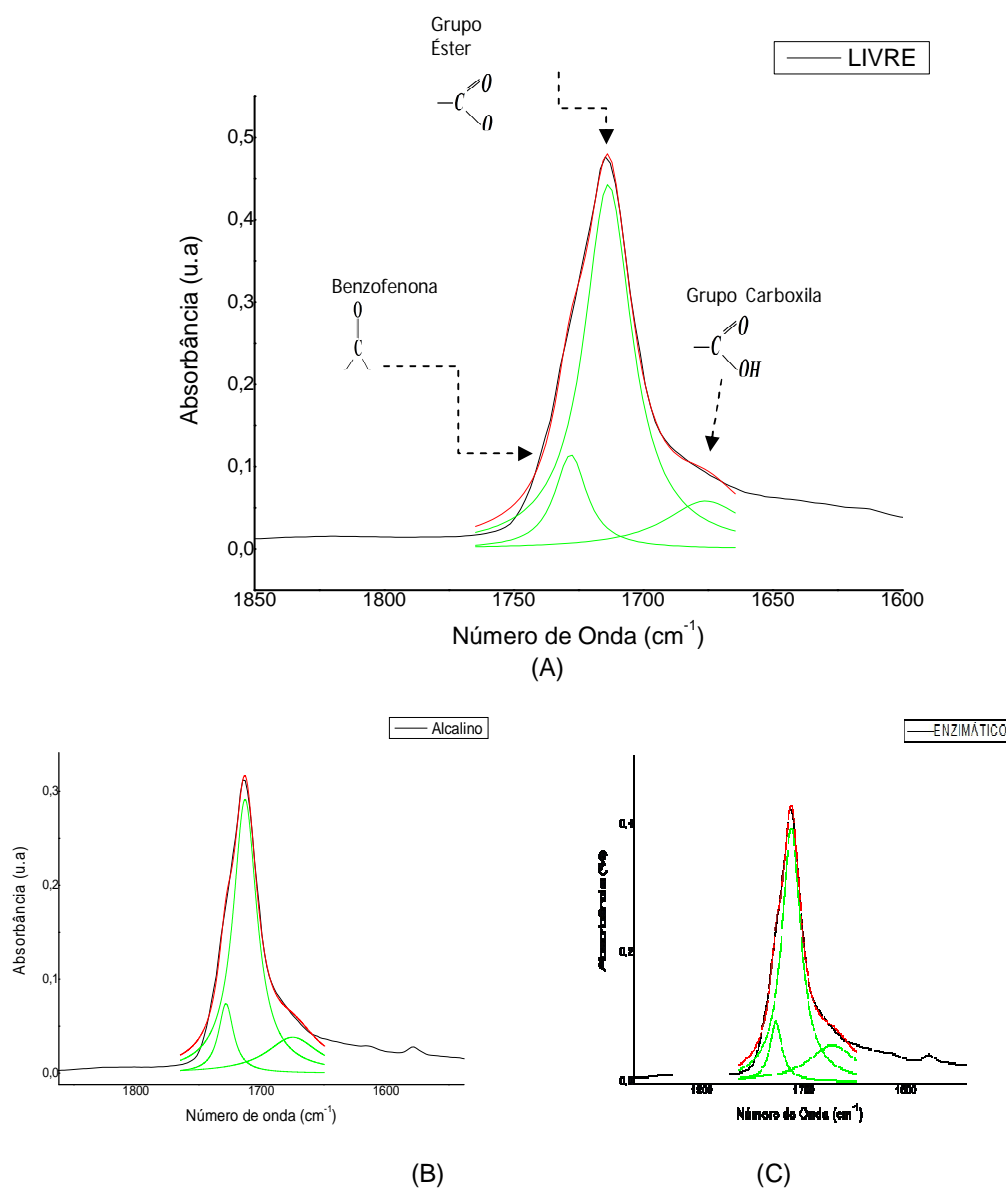


FIGURA 50- Região do espectro FTIR e ajuste de curva por Lorentzianas, separando as áreas das diferentes carbonilas. Curvas em verde representam as áreas separadas, em preto é o espectro obtido experimentalmente e em vermelho o ajuste resultante: A) Livre. B) Alcalino. C) Enzimática.  
 FONTE: O autor (2012)

É importante lembrar que as amostras, mesmo antes de submetidas ao tratamento com hidróxido de sódio e lipase, já continham certa quantidade de carbonila, conforme detectado por titulação, provenientes das terminações das cadeias.

O índice de grupos carboxílicos foi determinado pela observação de mudanças ocorridas na densidade óptica destes compostos através da detecção do pico  $1686\text{ cm}^{-1}$  (associado ao grupamento da carboxila), adotando-se como referência para normalização o a banda  $2974\text{ cm}^{-1}$  [64].

O aumento da razão entre área dos picos  $1686\text{ cm}^{-1}$  e  $2974\text{ cm}^{-1}$  indica um aumento no índice de grupos carboxílicos terminais entre as espécies tratadas e não tratadas. Os resultados são apresentando na TABELA 20.

| TABELA 20- Razão entre a banda $1686\text{ cm}^{-1}$ pela banda $2974\text{ cm}^{-1}$ |                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Amostra                                                                               | $1686\text{ cm}^{-1}$ |
| Livre                                                                                 | 0,90                  |
| Alcalina                                                                              | 1,35                  |
| Enzimática                                                                            | 2,17                  |
| FONTE: O autor (2012)                                                                 |                       |

A análise por FTIR comprova o aumento da presença de sítios ácidos nas fibras tratadas com hidróxido de sódio e lipase, correspondendo com os resultados obtidos por titulação.

Mudanças proporcionadas pelo envelhecimento das fibras, também foram avaliadas. É conhecido que o envelhecimento natural provoca quebra das ligações, diminuindo a massa molecular, levando o polímero à volatilização em grupos como CO e CO<sub>2</sub>, além da formação de grupos terminais carboxílicos. Os grupos terminais carboxílicos são indicadores de degradação, mas também agem como agentes catalisadores de muitas outras, que podem ser identificadas por bandas características como:  $1805\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de anidridos e bandas em  $1686\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de grupos carboxílicos [64]. Picos na faixa abaixo de  $1700\text{ cm}^{-1}$  (aqui representados por 973, 1022, 1100 e  $1244\text{ cm}^{-1}$ ) são característicos de grupos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados e conjugados de grupo arila-

carbonila, bem como estiramento de grupos C-O e de deformação OH. Essas variações estão dispostas na TABELA 21.

TABELA 21- Razão entre os indicadores de degradação

| <b>Amostra</b>         | <b>1805</b> | <b>1686</b> | <b>1615</b> | <b>1244</b> | <b>1100</b> | <b>1022</b> | <b>971</b> |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Tratamento Enzimático  | 0,102       | 2,17        | 0,002       | 2,386       | 2,682       | 0,096       | 0,199      |
| Enzimático Envelhecido | 0,397       | 0,339       | 0,015       | 0,731       | 3,095       | 0,323       | 0,122      |
| Tratamento Alcalino    | 0,138       | 1,350       | 0,052       | 0,891       | 6,053       | 0,282       | 0,435      |
| Alcalino Envelhecido   | 0,057       | 0,307       | 0,035       | 0,487       | 2,539       | 0,298       | 0,082      |

FONTE: O autor (2012)

Pode-se perceber através da análise dos dados dispostos na TABELA 21 uma grande variação no índice dos grupos característicos da amostra com tratamento enzimático. Nota-se que as fibras tratadas com lipase apresentaram um maior índice de grupos carboxílicos terminais. Após o envelhecimento, estas amostras continuaram apresentando altos índices de grupos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados (grupo característico dos picos 1022 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ ), comprovando que o envelhecimento natural provocou alterações estruturais nas fibras tratadas com lipase, mais intensamente que nas tratadas com hidróxido de sódio. Os dados obtidos por análise em espectrofotômetro confirmam os resultados obtidos com os ensaios descritos anteriormente.

O tratamento alcalino, sendo mais agressivo foi responsável pela fragmentação da cadeia, onde ocorre liberação de grupos tereftálicos, permanecendo poucos grupamentos de DEG. Por sua vez o tratamento enzimático, menos agressivo, gera pequenas quantidades de Dietileno glicol (grupo característico em 1244  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo desta forma mais suscetível à degradação termo-oxidativa.

## 5.8. Análise de solidez

A indústria têxtil busca meios para oferecer maior qualidade a seus produtos. A solidez da cor desempenha papel importante na aceitação destes pelo consumidor, e representa um fator de qualidade em potencial.

Na **FIGURA 51** são apresentadas imagens das amostras tingidas sem tratamento e após serem submetidas aos tratamentos.

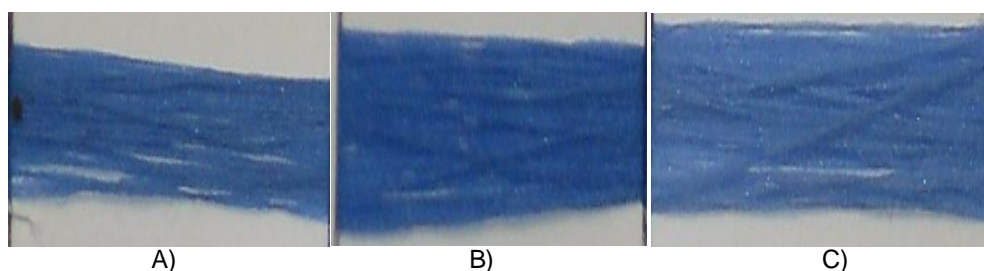


FIGURA 51- Imagem das amostras tingidas: A) Sem tratamento. B) Após tratamento alcalino.  
C) Após tratamento enzimático.  
FONTE: O autor (2012)

Após o tingimento as amostras foram avaliadas em espectrofotômetro e os parâmetros obtidos estão apresentados na FIGURA 52 e FIGURA 53.

Na FIGURA 52 constam os valores referentes aos parâmetros Cielab avaliado nas fibras tratadas com hidróxido de sódio e lipase, sendo possível observar o efeito dos tratamentos na fixação do corante através da análise dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Esta análise consiste em um comparativo entre a coloração padrão e as fibras tratadas. O eixo zero representa a amostra tingida sem tratamento. Valores acima e abaixo deste eixo evidenciam variações colorimétricas das amostras após tratamento.

Pela análise gráfica percebe-se variação dos parâmetros colorimétricos após tratamentos e que as cores fixadas nas fibras após tratamento apresentam tendências opostas.

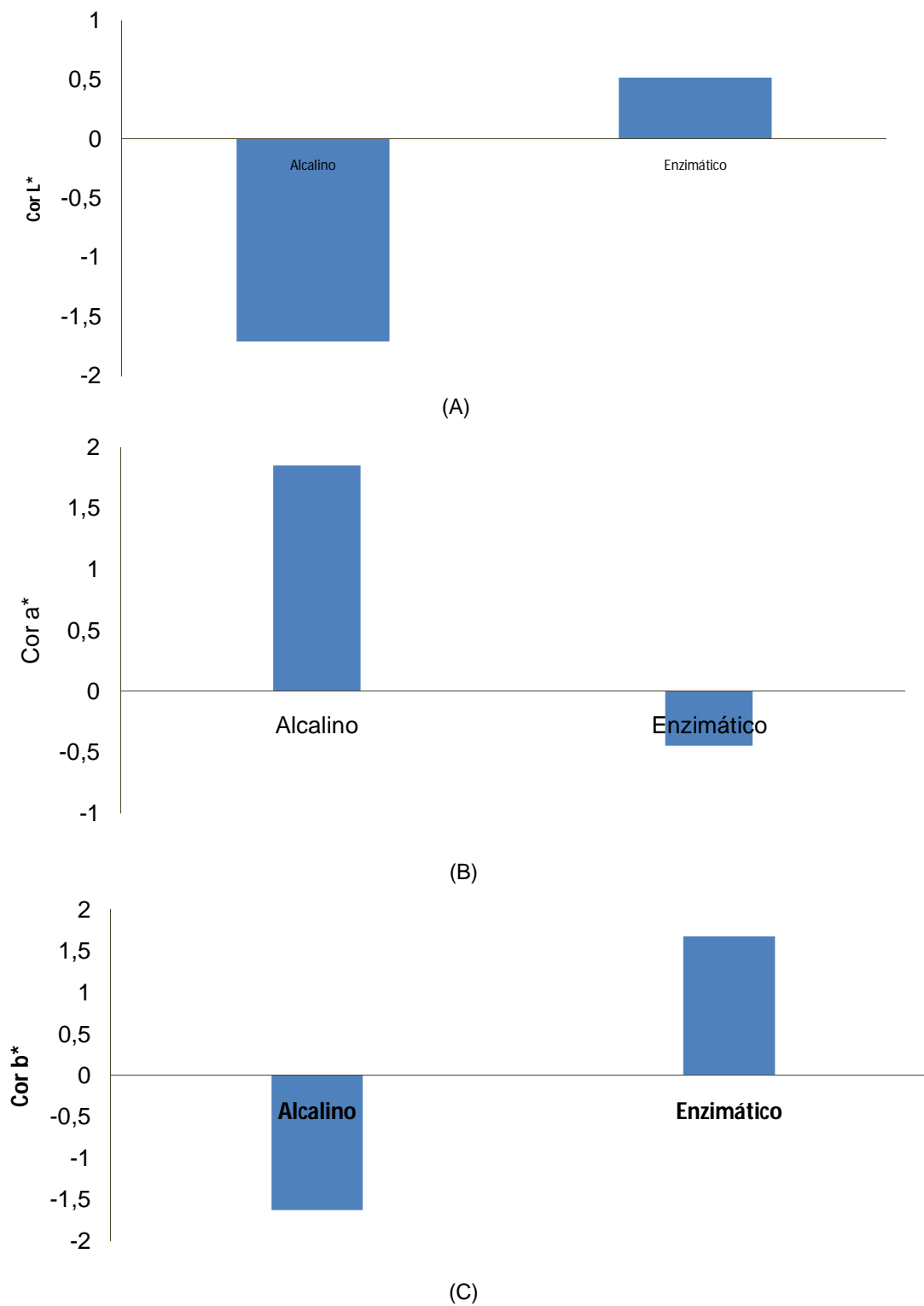


FIGURA 52- Avaliação da cor após tratamento. A) Parâmetro L\*. B) Parâmetro a\*. C) Parâmetro b\*.  
FONTE: O autor (2012)



A análise matemática permite um melhor entendimento do efeito ocasionado pelos tratamentos. Analisando individualmente os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , foi possível quantificar a variação total de cor, entre a fibra tratada e o padrão sem tratamento. Na, TABELA 22 estão relacionados estes valores.

TABELA 22- Variação total da cor após tratamento alcalino e enzimático

| <b><i>Amostra</i></b> | <b><math>\Delta L^*</math></b> | <b><math>\Delta a^*</math></b> | <b><math>\Delta b^*</math></b> | <b><math>\Delta E^*</math></b> |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Alcalina              | -1,71                          | 1,85                           | -1,63                          | 3,00                           |
| Enzimática            | 0,52                           | -0,45                          | 1,67                           | 1,81                           |

FONTE: O autor (2012)

Em relação ao efeito do tratamento alcalino sobre as fibras de poliéster, foi possível, devido à análise da variação do valor de  $\Delta E^*$  (TABELA 22) verificar que a amostra tingida é mais escura que a padrão ( $\Delta L^* < 0$ ), mais vermelha ( $\Delta a^* > 0$ ) e mais azul ( $\Delta b^* < 0$ ). Já o tratamento enzimático originou uma fibra mais clara ( $\Delta L^* > 0$ ), mais verde ( $\Delta a^* < 0$ ) e mais amarela ( $\Delta b^* > 0$ ) do que o padrão.

Através da análise dos dados referenciados na FIGURA 52 e TABELA 22, constata-se que o tratamento alcalino e o enzimático proporcionaram maior fixação dos corantes, correspondendo com a variação significativa de DQO. Essa maior fixação permite uma correção na concentração de corantes iniciais.

Após o tingimento as fibras foram tecidas e submetidas a envelhecimento natural, sendo que uma amostra foi reservada em câmara escura e outra submetida a condições de envelhecimento.

A análise de solidez foi comparativa entre as fibras do mesmo tratamento, envelhecidas e isoladas, (índice zero- padrão). Na FIGURA 53 pode-se observar o efeito dos tratamentos nos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , das fibras logo após envelhecimento, e na TABELA 23, estão relacionados os valores obtidos na avaliação por espectrofotômetro.

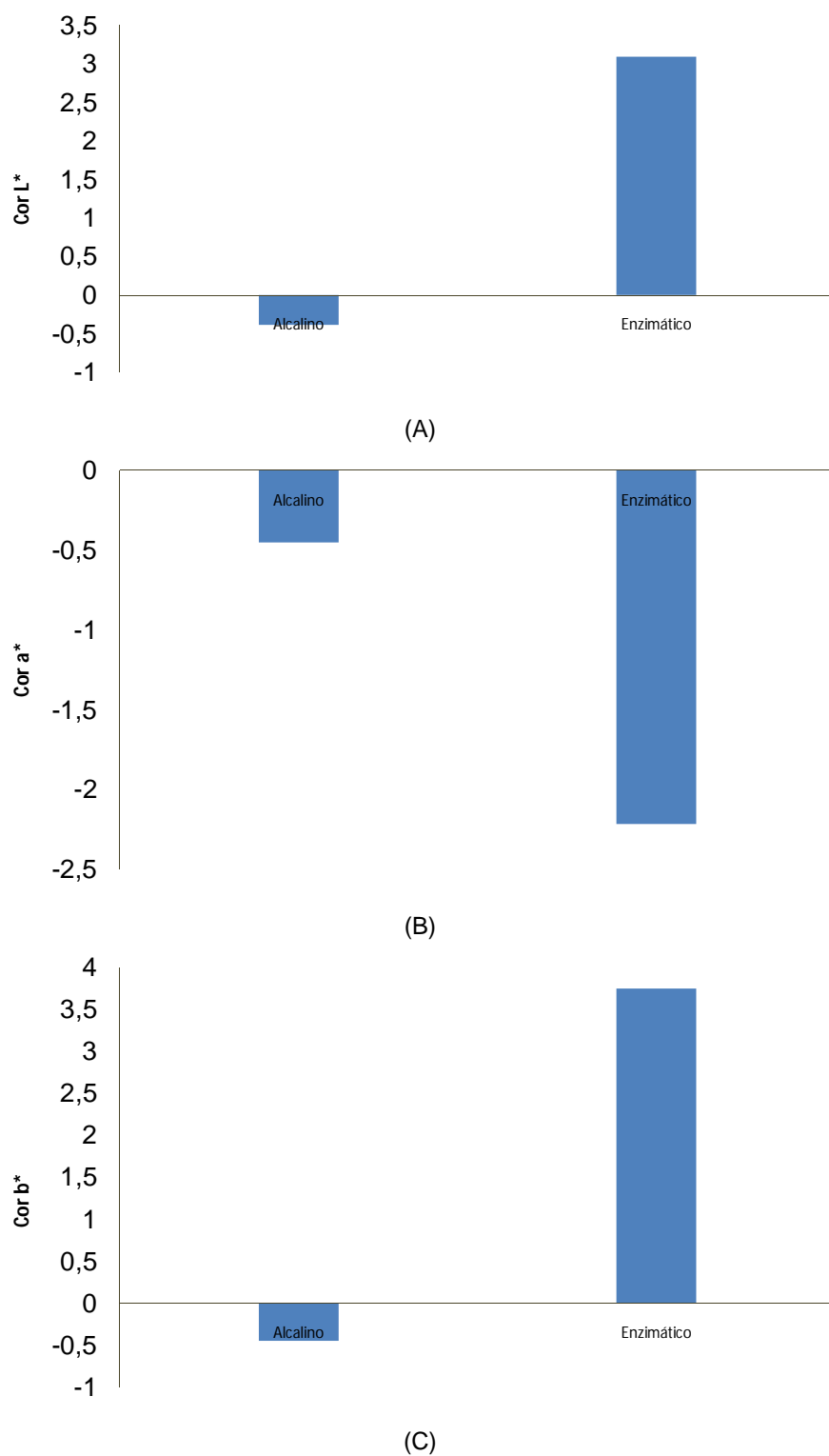


FIGURA 53- Avaliação da cor após envelhecimento. A) Parâmetro  $L^*$ . B) Parâmetro  $a^*$ . C) Parâmetro  $b^*$ .

FONTE: O autor (2012)

| TABELA 23- Variação total da cor após envelhecimento |              |              |              |              |
|------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>Amostra</i>                                       | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ | $\Delta E^*$ |
| Alcalina                                             | -0,39        | -0,45        | 1,24         | 1,37         |
| Enzimática                                           | 3,09         | -2,22        | 3,74         | 5,33         |

FONTE: O autor (2012)

Pela análise da FIGURA 53 percebe-se variação dos parâmetros colorimétricos após tratamentos. Em relação ao efeito ocorrido com as fibras tratadas com hidróxido de sódio, foi possível verificar que a amostra envelhecida ficou escura ( $\Delta L^* > 0$ ), mais verde ( $\Delta a^* < 0$ ) e mais amarela ( $\Delta b^* > 0$ ). Já a fibra tratada com lipase, apresentou uma coloração fibra mais clara ( $\Delta L^* < 0$ ), mais verde ( $\Delta a^* < 0$ ) e mais amarela ( $\Delta b^* > 0$ ). As variações de cor são perceptíveis e evidentes, FIGURA 54.

As fibras envelhecidas apresentam variação de cor acentuada e as tratadas com lipase a tendência amarela foi mais acentuada, possivelmente, devido a menor resistência apresentada à radiação ultravioleta e conseqüente, formação de grupos quinona.

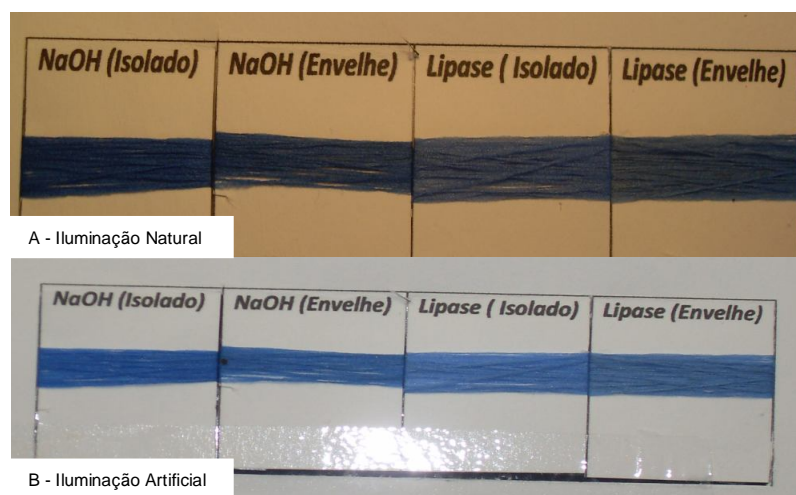


FIGURA 54- Visualização fibras tratadas submetidas à iluminação natural e artificial.  
FONTE: O autor (2012)

### 5.9. Correção após tingimento das fibras

Devido às variações ocorridas na análise da qualidade do tingimento, foi realizado correção no tingimento. Na TABELA 24 são apresentados os valores da variação total da cor para as fibras corrigidas, onde foi considerada a fibra sem tratamento como a condição padrão e as demais como amostra tratada.

TABELA 24 - Correção de cor

| <b>Agente</b> | <b>Tratamento alcalino</b> | <b>Tratamento enzimático</b> |
|---------------|----------------------------|------------------------------|
| Vermelho      | Diminuir 18%               | Aumentar 8%                  |
| Azul          | Diminuir 16%               | Aumentar 8%                  |
| Amarelo       | Inalterado                 | Diminuir 6%                  |

FONTE: O autor (2012)

Os tratamentos possibilitaram alterações estruturais nas fibras proporcionando uma economia de insumos significativa nas fibras tratadas com hidróxido de sódio e aumento de insumos para correção de cor das fibras tratadas com lipase. Na TABELA 25 consta a análise colorimétrica das fibras tratadas de frente ao novo tingimento.

TABELA 25- Análise colorimétrica após correção

| <b>Amostra</b> | <b><math>\Delta L^*</math></b> | <b><math>\Delta a^*</math></b> | <b><math>\Delta b^*</math></b> | <b><math>\Delta E^*</math></b> |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Alcalina       | 0,02                           | -0,12                          | -0,59                          | 0,60                           |
| Enzimática     | 0,38                           | -0,12                          | 0,00                           | 0,36                           |

FONTE: O autor (2012)

Em relação ao efeito do tratamento alcalino das fibras de poliéster, foi possível, devido análise do valor de  $\Delta E^*$ , verificar que a amostra tingida apresenta tonalidades compatíveis com a fibra padrão ( $\Delta L^* \sim 0$ ), é levemente mais verde ( $\Delta a^* < 0$ ) e mais azul ( $\Delta b^* < 0$ ). O tratamento enzimático originou uma fibra mais clara ( $\Delta L^* > 0$ ) e mais verde ( $\Delta a^* < 0$ ). Do ponto de vista industrial as duas poderiam ser

comercializadas, pois apresentam as mesmas características da cor estabelecida ao padrão, azul Royal.

## 6. CONCLUSÃO

Apesar de a fibra de poliéster possuir uma estrutura compacta, foi possível, por meio do tratamento efetuado, proporcionam alterações estruturais que possibilitaram reais mudanças no tingimento.

As fibras tratadas com hidróxido de sódio perderam massa, proporcionalmente, a variação da concentração do agente alcalino. Na identificação das condições ótimas obteve-se a concentração de 300 g/L e o tempo de 90 min, como ideais de operação para o tratamento. No caso do tratamento alcalino ocorreu diminuição inicial de 9% do DQO do efluente gerado, além da possibilidade de reduzir em até 18% a adição de corantes para o tingimento.

O tratamento enzimático com Lipase, não provocou alteração significativa na massa, mostrando-se neste caso menos agressiva que o tratamento alcalino, pois as amostras apresentaram pequenas variações na cristalinidade e um aumento na incorporação dos corantes, evidenciado pela redução do DQO de 7%.

A resistência mecânica não apresentou alterações significativas no caso do tratamento enzimático, mas no tratamento alcalino foram obtidas variações de aproximadamente 10% está evidenciando um tratamento bastante agressivo. No entanto, após envelhecimento as amostras tratadas com hidróxido de sódio, apresentaram menor redução da resistência que as amostras novas.

A solidez do tingimento foi afetada com o envelhecimento natural. As fibras tratadas com lipase apresentam uma variação bastante expressiva dos parâmetros colorimétricos, sendo que o amarelamento bastante perceptível.

O tratamento alcalino foi viável por garantir as características estruturais e de resistência das fibras após envelhecimento, por proporcionar tingimento uniforme e otimizado com redução do consumo de corante e, conseqüentemente, do DQO.

Relacionando o tratamento enzimático à eficiência na geração de sítios ácidos o procedimento apresenta-se bastante viável, da mesma maneira que com relação a diminuição do DQO. No entanto, as fibras apresentam instabilidade do tingimento após envelhecimento. Considerando que o uso de fibras sintéticas está associado à alta durabilidade e resistência o tratamento enzimático, em longo prazo apresenta-se como inviável.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a contribuição dos tratamentos sobre o DQO, quando da formação do etileno glicol e ácido tereftálico.
- Identificação da formação de grupos de baixa massa molar como oligômeros.
- Avaliar tratamento alcalino com diferentes temperaturas.
- Avaliar o tratamento alcalino para concentrações diferenciadas.
- Realizar um estudo para verificar a concentração ideal, tempo e condições de tratamento da enzima lipase a fim de controlar a geração de grupos carboxílicos ótimos.
- Realizar levantamento para identificar de custos e investimentos necessários para colocar em prática os conceitos identificados neste trabalho de pesquisa quanto ao tratamento alcalino.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Associação Brasileira das Industrias Texteis e de Confecção-ABIT. Perfil geral do setor têxtil e de confecção 2010. Disponível em: <http://www.abit.org.br>.>. Acessado em 21/09/2010. 2010.

[2] LAMBRECHT, R. **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado**. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Setor de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

[3] CEGARRA, J.;PUENTE.P.;VALLDEPERAS.J. **Fundamentos Científicos y Aplicados da la Tintura de Materiais Textiles**. Universidade Técnica de Barcelona. Barcelona, 1981.

[4] SILVA, C. M. P. **Tratamento Alcalino e Enzimático de Fibras Sintéticas**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Fabricação). Universidade de Minho. Minho, 2002.

[5] RAJAGURU, P.; FAIRBAIRN, L. J; ASHBY, J; WILLINGION, M.A; TURNER, S.; WOOLFORD, L.A; CHINNASAMY, N; RAFFERTY, J.A. Genotoxicity studies on the azo dye direct red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test. **Mutation Research**, Amsterdam, v.444, p.175-180, 1999.

[6] MACDONALD, W. A. New Advances in Poly(ethylene terephthalate) Polymerization and Degradation. **Polymer International**, v. 51,n 10, p. 923-930, 2002.

[7] SANTOS, A. C. **Estudo da Reciclagem do Poli(tereftalato de Etileno) pós-consumo e suas propriedades quando submetidas a radiação ionizante**. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

[8] MONCRIEF, R.W. **Man Made Fibres**. London: Nweness-Butterworths, 1975.

[9] AWAJA, F.; PAVEL. D. Statistical models of bottles produced using blends of reactive extrude recycled PET and virgin PET. **European Polymer Journal**, v.41, n 9,p.2097-2106,2005. .



[10] ROMÃO, W. **Metodologia para detectar a presença do PET reciclado em embalagens PET para alimentos**. 119f. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

[11] MANO, E.B. **Introdução a Polímeros**. 3 ed. São Paulo : Edgard Blucher, 1988.

[12] GOODMAN, I.; NESBITT, B.F. The structure and reversible polymerization of cyclic oligomers from poly(ethylene terephthalate), **Polymer**,v.1,p.384, 1960.

[13] PANG, K.; KOTEK, R.; TONELLI, A. Review of conventional and novel polymerizations process of polyesters. **Progress in Polymer Science**, v.31,p.1009-1037,2006.

[14] PAUL, D.; GODMAN, I.;KROSCSWITZ, J. I. **Polyester to Polypeptide Synthesis- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed.New York : Kroschwitz Ed., John Wiley, 1985.

[15] RABELLO, M.S.;WELLEN, R.M.R. Estudo da Cristalização a Frio do Poli (tereftalato de etileno) (PET) para Produção de Embalagens.**Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v.3, n.2, p.1475-1486, 2008.

[16] KARAGIANNIDIS, P. G.; STERGIOU, A. C.; KARAYANNIDIS, G. P. Study of Crystallinity and Thermomechanical Analysis of Annealed Poly(ethylene terephthalate) Films. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1475–1486, 2008.

[17] PEREIRA, G.S. **Introdução a Tecnologia Têxtil**. Apostila do Curso Textil em Malharia e confecção. CEFET/SC, ARARANGUÁ, 2009.

[18] GUILLEN, J.G. **Fibras de Poliéster**. 2 ed. Terrassa: Universitat Politècnica de Catalunya, 1991, 56-83.

[19] FEITOR, M.C. **Estudo da molhabilidade de tecidos 100% poliéster tratados em plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em função de seu envelhecimento natural**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Setor de Ciência Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

[20] SINFRÔNIO, F.S.M. **Reciclagem de polietileno e polietileno tereftálico usando materiais micro e mesoporos**. 127 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

[21] VASCONCELOS.A.J.C. **Obtenção de tecidos de poliéster com baixo peso por tratamento enzimático.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia da Fabricação)- Departamento de Engenharia Textil, Universidade de Minho, Minho, 2005.

[22] ARAÚJO, M. M.; CASTRO, E. **Manual de Engenharia Textil - Volume I.** Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1986.

[23] MARTINS, M.M.A.S. **Aplicação de  $\beta$ -Ciclodextrinas no tingimento de materiais têxteis.** Dissertação (Mestrado em Química Têxtil)- Departamento de Engenharia Têxtil . Universidade de Minho, Minho, 2008.

[24] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABQUIM) - História. Disponível em:< <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>, Acesso em: 24/06/2012.

[25] NORRIS, R. S.; BRINK. Jr, J. A. **Indústria de Processos Químicos.** 4 ed. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1997.

[26] GOMES, J. R. **Estrutura e Propriedades dos Corantes.** Braga, Oficinas gráficas de Barbosa e Xavier, Portugal, 2001.

[27] ARAÚJO, B.A.T. **Utilização de microemulsão na remoção de cor de efluentes têxteis contendo corantes dispersos.** 97. f. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

[28] HUNTSMAN. Manual Técnico de Tingimento por Esgotamento, Catalogo. São Paulo, 2008. Catálogo.

[29] VICKERSTAFF.I. **The Psysical Chemistry of Dyeing.** 2 ed. New York: London Oliver and Boyd, 1954.

[30] NEEDLES, H.L.;WALKER, C. Flammability Characteristics of Lightweight Cellulosic and olyester- Cellulosic Blend Fabrics. **Journal of Fire Sciences.** v.3, p.461-471. 1985.

[31] SANTOS, W. L. F. **Modificação e Tingimento de Filmes e Malhas de Poli(tereftalato de Etileno).** 157. f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade Federal de Maringá, Maringá, 2005.

[32] MOCHERLA, K. Morphology of Uniaxially and Oriented Poly (Ethylene Terephthalate). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v.11, n.9, p.1779-1791.

[33] VICUNHA. TÊXTIL - **Manual técnico de poliéster**. São Paulo, 2008, Catálogo.

[34] DOLZAN, N.I. **Tratamento de fibras sintéticas com corante disperso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

[35] GUARATINI, C. C..I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n.1, p.71-78, 2000.

[36] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. Tratamento de águas residuárias de indústrias têxteis. São Paulo, 1991, Catálogo.

[37] RICHTER, C.A.; AZEVEDO, J.M.N. **Tratamento de água**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2002.

[38] FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; PERALATAZAMORA, P. Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v.23, p.504-511, 2000.

[39] KAMMRADT, P.B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias através de processos de oxidação avançada**. 107.f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental)- Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

[40] DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2008.

[41] PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de blendas poliméricas do polímero biodegradável poli-hidroxibutirato (PHB) com polipropileno (PP)**. 107.f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

[42] SANDER, E.M.; ZERONIAN, S.H. Analysis of the Moisture Related properties of hydrosed polyester. **Journal Applied Polymer Science**. v.27, p.4471-4491, 1982.

[43] ALLINGER, N.L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. G.; LEBEL, N. A.; STEVENS, **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

[44] MANCINI, S.D.; ZENIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n.1, p. 34-40, 2002.

[45] ROSMARINHO, M. G.; JARDIM, E.; FERREIRA, L.G.; ARAÚJO, H. M.; M.R., LAGO.; MOURA, C. F. C. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.6, s1-s2, 2009.

[46] MCINTYRE, I.E. Handbook of Fibre Science and Manual da Ciência e Fibre Technology, Fibre Chemistry, Edited by Lewin, M., **Química, Tecnologia de Fibras**, Editado por Lewin, M., Mercel Dekker Inc. New York, Vol. Mercel Dekker Inc. New York, vol. 4, pp. 1-71. 4,1985.

[47] VOGEL, A.I. **Química Orgânica Qualitativa**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos, 2002.

[48] CASTRO, D.T.N.; BELTRAME, L. T.C.; DANTAS, A. A. N.; MOURA, M.C.P.A. Use of microemulsions for color and dyes removal from textile wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.79, p.545-650, 2004.

[49] COSTA, C. E. **Biotransformação na Obtenção de Hidroxi- Selenetos e Hidroxi-Teluretos Quirais**. 159.f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

[50] BORZANI, W.I; SCHIMIDELL, W. ; LIMA, U. A.. **Biotecnologia Industrial**. v.1, São Paulo: Blucher, 2001.

[51] MEDEIROS, S.I.G. **Síntese Enzimática de biosurfactantes e sua aplicabilidade na indústria de petróleo**. 55.f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

[52] FABER, K. **Biotransformation in Organic Chemistry**. 4 ed. Berlin: Springer-Verlag, 2000.

[53] GUPTA, N.; MEHRA, G.; GUPTA, R. A glycerol inducible thermostable lipase from *Bacillus* sp:medium optimization by Plackett- Burman design and by response surface methodology. **Canadian J. Microbiol.** v.50, p.361-368, 2004.

[54] HASLAM, J.; WILLIS, H.A.; SQUIRREL, D.C.M. **Identification and Analysis os Plastics**. New York: John Wiley & Sons, 1983.

[55] LIESE, A.; FILHO, M.V. Production of fine chemicals using biocatalysis. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 10, p. 595-603., 1999.

[56] KOSKINEM, A.M.; KIBANOV, A.M. **Enzimatic Reactions in Organic Media**. New York: Champman&Hall, 1995.

[57] *FERNANDES, P.; AIRES-BARROS, M.R; CABRAL, J.S. Biocatálise aplicada em biotecnologia: fundamentos e aplicações*. Lidel: Edições Técnicas, 2003.

[58] WONG, C.; WHITESIDES, G.M. **Enzymes in synthetic organic chemistry**. 1 ed. London: Pergamon Press, 1995.

[59] BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2 ed. New-York: McGraw-Hill Book Company, 1986.

[60] JAEGER, K.E.; EGGERT, T. Lipases for biotechnology. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 13,p.390-397,2002.

[61] CRUZ Jr, A. **Imobilização de lipase de candida antarctica bem quitosana para obtenção de biodiesel por transesterificação do óleo de mamona**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

[62] SANTOS, R.D. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Bragança Paulista: S.Ed. Universidade Bragança Paulista, 2003.

[63] GULMINE, J. V. **Processo de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE**. 108 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

[64] FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; SOUTO-MAIOR, R. M. The Effect of Ultraviolet Stabilizers on the Photodegradation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v.75, p. 153-159, 2002.

[65] KOSTOSKI, D.; STOJANOVIC, Z.; GAL, O.; STANNETT, V. The effect of gamma-irradiation on the morphology of quenched isotactic polypropylene. **Radiation Physics Chemistry**, v. 32, p. 667-670, 1988.

[66] CHATTERJE, N.; BASE, S.; PELIT, S.K.; MAITII, M.M. Na XRD characterization of thermal degradation of polyacrylonitrile. **Journal Polymer Science**, v.33, n.12, p 1705-1712, 1995.

[67] BUSFIELD, W.K.; O'DONNELL, J. H. Effects of gamma irradiation on the mechanical properties and crystallinity of polypropylene film. **European Polymer Journal**, v.15, p.379-387, 1978.

[68] TERSELIUS, B.; GEDDE, U.W.; JANSSON, J.F. Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes. **Polymer Engineering & Science**, v.22, p.422-31, 1982.

[69] UNGAR, G.; KELLER, A. Time-resolved synchrotron X-ray study of chain-folded crystallization of long paraffins. **Polymer**, v.27, p.1836-1844, 1986.

[70] ILISKOVIC, N.; BRAVAR, M. Correlation of physico-chemical, mechanical and electrical properties of ultraviolet-degraded poly(Ethylene Terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v.15, p.173-182, 1986.

[71] VICHESSI, R. B.; RUVOLO, A. C. F. Estudo do efeito do envelhecimento sob radiação UV no transporte de água em filmes de PET reciclado de bebidas carbonatadas. São Carlos, **Polímeros**, v.18, n.4, p.326-333, 2008.

[72] LECOMTE, H.A.; LEGGAT, J.J. Degradation mechanism of diethylene glycol units in terephthalate polymer. **Polymer Degradation on Stability**, v.91, p.681-689, 2006.

[73] CIALACU, C.F.L.; CHOUDHURY, N.R.; DUTTO, N.K. Color formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing. **Polymer Degradation on Stability**, v.91, p.875-885, 2006.

[74] CARNEIRO, F.; O' NEILI, A.; CAVACO, P. A. **Characterization and stability of lipase and effect of organic solvents on dyeing synthetic fibres**. Austria: Biosyntex Meeting, 2002.

[75] CIE, Commission Internationale de l'Eclairage - *Colorimetry- technical report*. Vienna; Bureau Central de La CIE, 2004.

[76] RAHEEL, M. **Modern textile characterization methods**. 1 ed. New York: M Dekker, 1999.

[77] PAUL, S.J.; PETER, A.; PIETROBOM, N.; HAMMERLE, C.H. Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth. **Journal of Dental Research**, v.81,p.578-582, 2002.

[78] LUCAS, E. F. S.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros : determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-PAPERS EDITORIAIS, 2001.

[79] OLIVEIRA, J.A. **Oligomerização e policondensação em estado fundido do Poli(tereftalato de etileno)-Estudo experimental e de modelagem da curva de distribuição de pesos moleculares**. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Departamento de Ciências em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

[80] BARTOLOTTA. A.; MARCO. G.di. ,FARSACI. F.;LANZA. M.; PIERUCCINI. M. DSC and DMTA study of annealed cold-drawn PET: a three phase model interpretation. **Polymer**, v.44,p.5771-5777, 2003.

[81] BILMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3 ed. Cingapura: John Wiley and Sons, 1984.

[82] CANEVAROLO Jr, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2007.

[83] COLE, K. C.; AJJI, A.;PELLERIN, E. New insights into the development of ordered estrutura in poly(ethylene terephthalate), II Results from transmission infrared spectroscopy of thin films. **Macromolecules Symposia**, v.184, n.1,p.1-18, 2002.

[84] EDGE, M.; WILES, R.; ALLE, N.S.; MCDONALD, W.A.; MOTTOCK, S.V. Characterization of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic. **Polymer Degradation and Stability**, v.53, p.141-151, 1996.



## 9. ANEXO

### ANEXO I – TABELAS DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

TABELA IX.1-Resistências físicas do PET

| <b>Propriedade</b>            | <b>Psi</b> | <b>Bar</b> | <b>Norma de medida</b> |
|-------------------------------|------------|------------|------------------------|
| Tensão<br>(PET não orientado) | 7500       | 520        | ASTM/D638              |
| Módulo de elasticidade        | 340000     | 24000      | ASTM/D690              |
| Tensão Flexural Limite        | 11000      | 750        |                        |

FONTE: SELENIS GLOBAL PET

TABELA IX.2- Propriedades térmicas do PET

| <b>Propriedade</b>           | <b>VALOR</b> | <b>NORMA DE MEDIDA</b> |
|------------------------------|--------------|------------------------|
| Temperatura de vitrificação  | 74°C         | DTA                    |
| Temperatura de cristalização | 260°C        | DTA                    |
| Condutividade Térmica        | 0,21 W/KmK   | ASTM/C177              |

FONTE: SELENIS GLOBAL PET

TABELA IX.3- Propriedades físicas e químicas do PET

| <b>Propriedade</b>            | <b>VALOR</b>            |
|-------------------------------|-------------------------|
| Ponto de Fusão                | 260°C                   |
| Viscosidade Intrínseca        | 0,81±0,02 dl/g          |
| Quantidade de Acetaldeído     | <1,5 ppm                |
| Conteúdo de Grupo Carboxílico | 25-45 mval/kg           |
| Densidade                     | ±1,41 d/cm <sup>3</sup> |
| Densidade em Granel           | ±0,9 Kg/dm <sup>3</sup> |

FONTE: SELENIS GLOBAL PET

TABELA IX.4- Valores de permeabilidade do PET biorientado

| <b>Propriedade</b>              | <b>Unidade</b>                               | <b>VALOR</b> |
|---------------------------------|----------------------------------------------|--------------|
| O <sub>2</sub> a 23°C 100% UR*  | cm <sup>3</sup> .mm ou m <sup>2</sup> .d.bar | 2            |
| Azoto a 23°C 100% UR*           | cm <sup>3</sup> .mm ou m <sup>2</sup> .d.bar | 9            |
| Vapor de água                   | cm <sup>3</sup> .mm ou m <sup>2</sup> .d.bar | 0,9          |
| CO <sub>2</sub> a 23°C 100% UR* | cm <sup>3</sup> .mm ou m <sup>2</sup> .d.bar | 5,1          |

FONTE: SELENIS GLOBAL PET

\*UR: Umidade Relativa

TABELA IX.5- Resistência Química do PET

|                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Álcoois</b>                     | <b>Metanol</b> : Resistente<br><b>Etanol</b> : Resistente<br><b>Isopropanol</b> : Condicional<br><b>Ciclohexanol</b> : Resistente<br><b>Glicol</b> : Resistente<br><b>Glicerina</b> : Resistente<br><b>Álcool benzílico</b> : Condicional                                                                                                                          |
| <b>Aldeídos</b>                    | Acetaldeído: Resistente<br>Formaldeído: Resistente                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Hidrocarbonetos</b>             | Benzeno: Resistente<br>Tolueno: Resistente<br>Xileno: Resistente<br>Hidrocarbonetos alifáticos: Resistente<br>Gasolina: Resistente<br>Óleo mineral: Resistente                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Hidrocarbonetos Clorados</b>    | Clorofórmio: Condicional<br>Difenil clorato: Resistente<br>Tetraclorocarboneto: Condicional<br>Tricloroetileno: Resistente                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Éster</b>                       | Acetato etílico: Resistente                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Outros solventes orgânicos</b>  | Éter: Resistente<br>Acetona: Não Resistente<br>Notrosobenzeno: Não Resistente<br>Fenol: Não Resistente                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Ácidos</b>                      | Fórmico: Resistente<br>Acético : Resistente<br>Hidroclorídrico 10%: Resistente<br>Hidroclorídrico 30%: Condicional<br>Hidrofluorídrico 10/35%: Resistente<br>Nítrico 10%: Resistente<br>Nítrico 65/100%: Não Resistente<br>Fosfórico 30/85%: Resistente<br>Sulfúrico 20%: Condicional<br>Sulfúrico 80% e superior: Não Resistente<br>Dióxido-sulfuroso: Resistente |
| <b>Soluções aquosas de álcalis</b> | Hidróxido de amônio: Não Resistente<br>Hidróxido de Cálcio: Resistente<br>Hidróxido de Sódio: Não Resistente                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Soluções de sais</b>            | Bicromatos: Resistente<br>Carbonatos Alkali: Resistente<br>Cianetos: Resistente<br>Fluoretos: Resistente                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Outros</b>                      | Cloro: Resistente<br>Água: Resistente<br>Peróxido de Hidrogênio: Resistente<br>Oxigênio : Resistente                                                                                                                                                                                                                                                               |

FONTE: SELENIS GLOBAL PET

## ANEXO II- CLASSES DE APLICAÇÃO DO COLOUR ÍNDEX [42] CLASSE DE APLICAÇÃO CARACTERÍSTICAS

| Classes de aplicação | Classificação                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ácidos               | A absorção dos corantes envolve interações com grupos hidrofóbicos na fibra, que incluem ligações iônicas entre os grupos funcionais protonados das fibras e os grupos negativos dos corantes. São bastante solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos. As estruturas mais comuns são: azo, antraquinona e triarilmetano.                           |
| Reativos             | Formam ligações covalentes com os grupos -OH, -NH ou -SH presentes na fibra - algodão, lã, seda e nylon. Pode ocorrer hidrólise dos grupos reativos durante o tingimento. As estruturas mais comuns são: azo, antraquinona e ftalocianina.                                                                                                                       |
| Diretos              | Formam ligações de Van der Waals, ligações dipolo ou ligações de hidrogênio, com as moléculas da fibra. Devido à sua baixa solidez à lavagem, não é um dos mais utilizados. As suas estruturas mais comuns são à base de corantes azo com grupos sulfônicos.                                                                                                     |
| Diretos              | Formam ligações de Van der Waals, ligações dipolo ou ligações de hidrogênio, com as moléculas da fibra. Devido à sua baixa solidez à lavagem, não é um dos mais utilizados. As suas estruturas mais comuns são à base de corantes azo com grupos sulfônicos.                                                                                                     |
| Básicos              | Apresentam forte interação iônica entre o grupo funcional do corante como $-NR_3^+$ ou $=NR_2^+$ e as cargas negativas do copolímero. As estruturas mais comuns são: azo, diarilmetano, triarilmetano, e antraquinona.                                                                                                                                           |
| Mordentes            | São sais metálicos, como o dicromato de sódio ou de potássio, que atuam como “agentes fixadores” e auxiliam na garantia da solidez da cor. As estruturas mais comuns são: azo, ou triarilmetano                                                                                                                                                                  |
| Dispersos            | Apresenta estrutura não iônica, com grupos funcionais polares como: $-NO_2$ e $-CN$ que aumentam a solubilidade em água. Possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, sendo aplicado a partir de uma fina dispersão aquosa. As estruturas mais comuns são: azo, nitro, antraquinona.                                                                               |
| Pigmentos            | São compostos insolúveis, não-iônicos ou sais, representam 25% de todos os corantes comerciais, mantendo a sua cristalinidade ou estrutura particular durante a sua aplicação. As estruturas mais comuns são azo ou ftalocianinas.                                                                                                                               |
| De Cuba              | Os corantes de cuba são insolúveis em água, mas tornam-se solúveis por redução alcalina (ditionito de sódio na presença de hidróxido de sódio). A forma leuco produzida é absorvida pela celulose (forças de Van der Waals), sendo posteriormente oxidada com o peróxido de hidrogênio, convertendo-se numa forma insolúvel. A estrutura comum é a antraquinona. |

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ingrain    | O termo "ingrain" é aplicado a todos os corantes que se formam "in situ", dentro ou à superfície do substrato, pelo desenvolvimento do acoplamento de um ou mais compostos intermediários e aminas aromáticas diazotadas                                                                                 |
| Sulfurosos | Os corantes sulfurosos são complexos poliméricos aromáticos contendo anéis heterocíclicos. O tingimento com corantes sulfurosos (principalmente em fibras celulósicas) envolve processos de redução e oxidação.                                                                                          |
| Solvente   | Corantes não iônicos que são usados nos substratos. Não são usados nos processos têxteis por que podem dissolver plásticos, vernizes, tintas e ceras. As estruturas mais comuns são compostos diazo, triarilmetano, antraquinona e ftalocianina.                                                         |
| Outros     | Os corantes naturais usados nos processos têxteis de tingimentos são muito limitados. Não estão listados separadamente na classe do Colour Index muitos corantes complexo-metálicos que podem ser encontrados com cromo, cobalto ou níquel. Os corantes complexo metálicos são geralmente compostos azo. |